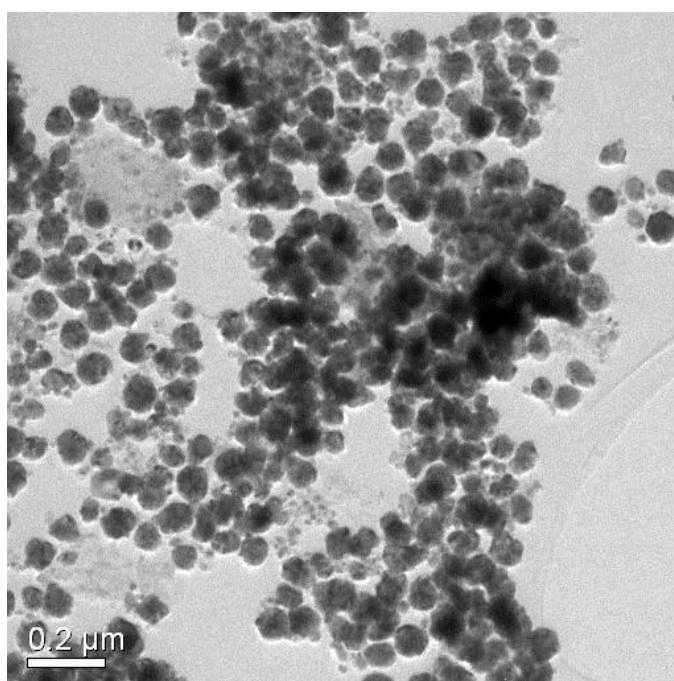


SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL



Projecte Final d'Estudis
Enginyeria de Materials
Bernat Faura López de Haro
Febrer, 2007

RESUM.

La finalitat d'aquest projecte és la síntesi de nanopartícules (partícules d'entre 1 i 100 nm) de níquel metàl·lic. Entenent els processos de formació, així com els factors decisius de les condicions de reacció.

Caracteritzar tant a nivell estructural com magnètic les nanopartícules obtingudes amb estructura típica fcc, i prenent atenció en aquelles mostres que presentin la fase Ni_{HCP} .

Estudiar aspectes desconeguts actualment com són:

- a) Motiu de formació de nanopartícules en fase metastable Ni_{HCP} .
- b) Mecanisme de transformació de la fase metastable Ni_{HCP} a la fase estable Ni_{FCC} .

El fet de centrar l'estudi d'aquest projecte en les mostres amb fase Ni_{HCP} , es deu al caràcter metastable i al fet que no existeix en la naturalesa. Per tant, les seves propietats són molt desconegudes encara en l'actualitat. D'aquesta manera caracteritzar aquestes nanopartícules a nivell tant estructural com magnètic, ajudarà a entendre millor el seu comportament, per tal de poder millorar les aplicacions actuals de les nanopartícules de níquel o bé trobar-ne de noves.

ÍNDIX

1.- INTRODUCCIÓ.....	1
1.1.- Aplicacions de les nanopartícules metàl·liques.....	1
2.- OBJECTIUS.....	4
3.- CARACTERITZACIÓ MAGNÈTICA DE LES NANOPARTÍCULES.....	5
3.1.- Introducció.....	5
3.2.- Conceptes bàsics del comportament magnètic.....	6
3.3.- Nanoestructures magnètiques.....	7
3.3.1.- Partícules i clústers.....	8
3.4.- Efectes a escala atòmica.....	8
3.4.1.- Introducció.....	8
3.4.2.- Moment magnètic.....	9
3.4.3.- Magnetització i ordre magnètic.....	11
3.4.4.- Anisotropia.....	12
3.5.- Relació entre propietats magnètiques i configuració estructural.....	14
3.6.- Dependència de la coercitivitat amb les dimensions del cristall.....	16
4.- CAS DEL NÍQUEL.....	18
4.1.- Característiques principals del níquel.....	18
4.1.1.- Història.....	19
4.1.2.- Abundància i obtenció.....	19
4.1.3.- Aplicacions.....	20
4.1.4.- Isòtops.....	20
4.1.5.- Precaucions.....	21
4.2.- Aplicacions de les nanopartícules de Níquel.....	21
4.3.- Estat actual de les propietats magnètiques de la fase metastable HCP de les nanopartícules de níquel.....	22
4.3.1.- Introducció.....	22
4.3.2.- Estudis realitzats.....	22
4.3.3.- Estat de coneixement actual.....	23
5.- SÍNTESI DE NANOPARTÍCULES.....	25
5.1.- Síntesi per Coprecipitació.....	25
5.1.1.- Mètodes de Síntesis per Coprecipitació.....	25
5.1.1.1.- Síntesis de metalls per solució aquosa.....	26
5.1.1.2.- Precipitació de metalls per reducció de solucions no aquoses.....	26
5.1.1.3.- Precipitació de metalls per reducció electroquímica.....	27
5.1.1.4.- Precipitació de metalls per reducció assistida per radiació.....	27
5.1.1.5.- Precipitació de metalls per descomposició de precursors metal·lorgànics.....	27

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL

PFE, Enginyeria de Materials. Faura López de Haro, Bernat.

5.2.-Processat Sol-Gel.....	28
5.2.1.- Fonaments dels procés Sol-Gel.....	28
5.3.- Microembulsió.....	29
5.3.1.- Fonaments de les Microemulsions.....	29
5.3.2.- Síntesis de metalls per reducció.....	31
5.4.- Processament hidrotermal / solvotermal de nanopartícules.....	31
5.5.- Resum dels diferents mètodes i elecció del més adequat.....	31
5.6.- Descripció etapes de formació de nanopartícules mitjançant la Precipitació.....	33
5.7.- Factors importants en el control de la reacció de formació de les nanopartícules.....	35
6.- SECCIÓ EXPERIMENTAL.....	37
6.1.- Obtenció mostres.....	37
6.2.- Descripció aparells utilitzats per a l'anàlisi de mostres.....	40
6.2.1.- Difracció de raigs X.....	40
6.2.2.- Microscòpia electrònica de transmissió.....	44
6.3.3.- Magnetòmetre VSM.....	45
7.- RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	46
7.1.- Taula experimental.....	47
7.2.- Dinàmica experimental.....	47
7.2.1.- Primera etapa.....	47
7.2.2.- Segona etapa.....	53
7.2.2.1.- Anàlisi diferències entre solvents.....	61
7.2.2.2.-Anàlisi procés de transformació.....	62
7.3.- Anàlisis magnètic.....	68
8.- CONCLUSIONS.....	75
9.- AGRAÏMENTS.....	76
10.- BIBLIOGRAFIA I REFERÈNCIES.....	76

1.- INTRODUCCIÓ.

¿Perquè resulta interessant l'estudi de les nanopartícules?

El desenvolupament de materials nous és l'objectiu fonamental de la recerca en la química dels materials. Aquest interès és degut als avenços en totes les àrees de la indústria i la tecnologia. Un bon exemple de la relació entre els descobriments científics i el desenvolupament tecnològic es troba en la indústria electrònica, on els descobriments de materials semiconductors nous, donen lloc a l'evolució de díodes, transistors, mini chips, etc.

El progrés d'aquesta tecnologia comporta el desenvolupament d'elements electrònics cada cop més petits, donant lloc a chips amb millor densitat de circuit i una major capacitat computadora. Les dimensions d'aquests circuits electrònics, com dels elements de memòria magnètics s'està acostant a l'escala nanomètrica (1-100 nm), la qual ja es pot confirmar que n'és l'era.

Els científics han observat que les propietats dels materials en dimensions nanomètriques poden ser diferents de les dels materials a major escala. Així doncs en l'actualitat estan sorgint estratègies globals de recerca (<http://www.nano.gov>, n'és un clar exemple), per tal de centrar-se en el desenvolupament de nous materials a nivells atòmics, moleculars o macromoleculars, dins l'escala nanomètrica (que va de 1 a 100 nm). Aquest esforç té la finalitat de generar el coneixement per tal d'entendre el comportament dels materials a nanoescala i crear estructures, aparells i sistemes amb noves propietats i funcions degut a les reduïdes dimensions.

1.1.- Aplicacions de les nanopartícules metàl·liques* (MNPs)[†].

¿Per a què són útils les nanopartícules?

Enregistrament magnètic.

Una manera d'augmentar la densitat de dades que es poden enregistrar mitjançant el flux magnètic és disminuint els bits d'informació. Aquest aspecte a donat força a la investigació de les MNPs, per tal d'augmentar la densitat de dades per àrea.

* La informació estudiada per explicar les aplicacions de les nanopartícules magnètiques es troba citada en el punt [2] de la bibliografia.

[†] Les sigles MNPs corresponen a l'abreviació per referir-se a les nanopartícules magnètiques.

Actualment les podem trobar en discs durs d'aparells informàtics, i s'està experimentant amb partícules cada cop més petites per disminuir les dimensions dels bits.

Displays.

El dopatge de ions magnètics dins de semiconductors per produir semiconductors magnètics diluïts (DMS)*, s'usen per alterar les propietats òptiques i electròniques dels materials semblants. De la mateixa manera, les nanopartícules DMS es poden produir incloent ions metàl·lics en reaccions usades per preparar nanopartícules semiconductores. Les nanopartícules DMS han trobat aplicació en la fabricació de materials òptics de última generació, com el Ni:ZnS i el Co:ZnS, que s'utilitzen en displays, i tenen emissions elevades de fotoluminescència de llum verda. A més, les propietats electròniques dels materials DMS, responen tant a la llum com al magnetisme, per tant, són útils per a la fabricació d'interruptors magnetoòptics.

Medicina.

Les MNPs també estan trobant multitud d'aplicacions biomèdiques, la més important es troba en els agents de contrast per a aparells de ressonància magnètica (MRI)†. Treballs recents han aprofundit en el desenvolupament de bioconjugats de MNPs, que faciliten l'objectiu de trobar tumors cerebrals en les proves de MRI. Les MNPs bioconjugades també són útils per proves de detecció "in vitro" de interaccions biomoleculares, usades per una gran varietat de tècniques. Les MNPs també s'utilitzen per a la purificació de cèl·lules i biomacromolècules de barreges complexes. En aplicacions de purificació, les MNPs són modificades en funció de l'objectiu que ens interressi, ja siguin cèl·lules o molècules, i després es purifica la magnetització dels components no desitjats.

Catalitzadors.

Troblem que s'usen com a catalitzadors molt actius. Avenços de sintètics recents han aconseguit crear catalitzadors basats en partícules petites o matrius de suport per a nanopartícules catalitzadores. Partícules petites augmenten la fracció superfície/àrea, l'activitat catalitzadora portada a terme amb nanopartícules mostren més estabilitat

* Les sigles DMS, corresponen a l'abreviació per referir-se a les nanopartícules de semiconductors magnètics diluïts.

† Les sigles MRI, corresponen a l'abreviació per referir-se als instruments de ressonància magnètica.

d'enllaç i amplien el rang d'aplicacions. Una aplicació és la electro-oxidació de metanol per a cèl·lules de fuel, que són catalitzades mitjançant nanopartícules NiPt, PtRuNi i CoPt. També s'estan avaluant altres nanopartícules per utilitzar com a components de les bateries de liti.

Nanotubs.

Les MNPs poden nuclear i controlar el creixement de nanomaterials molt específics, com ho són els nanotubs de carbó, on el substrat s'ajunta amb nanopartícules i CNTs* i després és fan créixer usant un ampli ventall de tècniques de deposició per vapor. Les nanopartícules de Fe, Ni, Co, FeMo, són útils per aquests processos. En el cas de les nanopartícules de Fe, actuen com a nucleadors i s'usen per controlar el diàmetre resultant de les CNTs al voltant d'entre 3 i 13 nm.

Tractament residus tòxics.

Les nanopartícules de Fe també són útils per tractar residus tòxics en solucions aquoses, actuen com agents reductors capaços de desfer gran varietat de residus químics d'aigües residuals, incloent alcans i nitroaromàtics.

Ferrofluids.

Els ferrofluids solen utilitzar-se en altaveus per dissipar la calor entre la bobina i el iman, i també per amortir passivament el moviment del con. De manera similar, els ferrofluids s'utilitzen per formar segells líquids que rodegen les fletxes giratòries dels discs durs. Tenen propietats reductores de la fricció, per això s'apliquen a la superfície dels imans de gran potencia.

* Les sigles CNTs és l'abreviació per referir-se als nanotubs de carbó.

2.- OBJECTIUS.

¿Quins són els objectius del treball?

- 1) La finalitat d'aquest projecte és la síntesi de nanopartícules (partícules d'entre 1 i 100 nm) de níquel metàl·lic. Entenent els processos de formació, així com els factors decisius de les condicions de reacció.
- 2) Caracteritzar tant a nivell estructural com magnètic les nanopartícules obtingudes amb estructura típica fcc, i prenent atenció en aquelles mostres que presentin la fase Ni_{HCP} .
- 3) Estudiar aspectes desconeguts actualment com són:
 - a) Motiu de formació de nanopartícules en fase metastable Ni_{HCP}^* .
 - b) Mecanisme de transformació de la fase metastable Ni_{HCP} a la fase estable $\text{Ni}_{\text{FCC}}^\dagger$.

El fet de centrar l'estudi d'aquest projecte en les mostres amb fase Ni_{HCP} , es deu al caràcter metastable i al fet que no existeix en la naturalesa. Per tant, les seves propietats són molt desconegudes encara en l'actualitat. D'aquesta manera caracteritzar aquestes nanopartícules a nivell tant estructural com magnètic, ajudarà a entendre millor un camp força misteriós actualment, per tal de poder millorar les aplicacions actuals de les nanopartícules de níquel o bé trobar-ne de noves.

* Les sigles Ni_{HCP} , es corresponen a l'abreviació de la fase metastable del níquel.

† Les sigles Ni_{FCC} , es corresponen a l'abreviació de la fase estable del níquel.

3.- CARACTERITZACIÓ MAGNÈTICA DE LES NANOPARTÍCULES.

¿Quins motius fan les nanopartícules interessants a nivell magnètic?

3.1.- Introducció*.

¿Quins objectius persegueix la caracterització magnètica de les nanopartícules?

Durant molt de temps, el focus d'estudi estava centrat en el magnetisme macroscòpic. Com ho demostra el invent de la brúixola, per guiar mitjançant els camps magnètics de la terra, o els invents d'aparells electromagnètics o imants permanents per a treballs mecànics. Els fenòmens del magnetisme a escala atòmica com poden ser: el nivell quàntic d'intercanvi, les interaccions cristall-camp i l'acoblament entre òrbites spin, es van descobrir a primera meitat del segle XX, però és en l'actualitat que ha pres major importància.

No obstant, és en dècades recents que s'aclareix el concepte que l'estat magnètic d'un sòlid és degut a un fenomen a nivell nanoestructural. La importància científica i tecnològica de les nanoestructures magnètiques es deu a tres raons fonamentals:

- 1) Existeix una enorme varietat d'estructures amb propietats físiques interessants, des de nanomagnètics d'origen natural, nanocompostos fàcils de produir, fins a nanoestructures totalment artificials.
- 2) La participació dels efectes a escala nanomètrica, en l'explicació i millora de les propietats de materials magnètiques avançats.
- 3) El nanomagnetisme ha obert la porta a tecnologies completament noves.

En la natura, s'han observat fenòmens biomagnètics. S'han trobat partícules magnètiques en cervells d'abelles i altres animals, i s'està investigant com aquestes partícules serveixen de sensors de camp per a migracions i viatges de llargs recorreguts.

En la nanoestructura és on podem centrar-nos per augmentar més les propietats magnètiques dels materials. Això no es refereix solsament als imans permanents, les

* La informació comentada per a la realització de la introducció de la caracterització de les nanopartícules, està descrita en la bibliografia amb la referència [3].

ferrites toves i els medis d'enregistrament magnètics, sinó també a algunes àrees noves com són els materials electrònics spin. En el cas dels imants permanents, no podem augmentar substancialment les propietats magnètiques més enllà dels intermetàl·lics que existeixen en l'actualitat, però afegint fases toves a fases dures en nanoestructures apropiades, podem augmentar el comportament permanent dels imants més enllà dels resultats obtinguts en nanoestructures només amb fases dures. Aquests "metamaterials" ens mostren que és possible dissenyar materials que no es troben en la natura.

Amb els materials amb nanoestructura artificial es poden crear materials i tecnologies totalment noves, com són medis nanoestructurats per a alta densitat d'enregistrament magnètic. Àrees semblants són els materials tipus "spin electrònics" i varis tipus de nanoestructures tals com multicapes i nanoconjunts.

3.2.- Conceptes bàsics del comportament magnètic*.

¿Quin tipus de comportament magnètic tenen els materials?

Quan s'aplica un camp magnètic, aquest sempre interacciona amb els electrons d'un àtom, de manera que s'indueix un moment magnètic en sentit oposat al camp magnètic exterior aplicat. Aquest fenomen s'anomena *diamagnetisme*, i és dóna en tota la matèria. Hi ha substàncies en què, per la seva naturalesa, els seus àtoms tenen un moment magnètic permanent. Si els moments dels diferents àtoms no interaccionen entre ells en absència de camp magnètic i es troben organitzats a l'atzar, es diu que el material és *paramagnètic*.

Quan els moments magnètics dels diferents àtoms interaccionen, podem establir la classificació següent: si els moments s'alineen paral·lelament entre si es diu que el material és *ferromagnètic*, si s'alineen antiparal·lelament entre si i, a més tots els moments són d'igual intensitat, es diu que el material és *antiferromagnètic*, i finalment si s'alineen antiparal·lelament entre si, però el moment net en una de les dues subxarxes és major que el de l'altre subxarxa, es diu que el material és *ferrimagnètic*. La figura 1, mostra el comportament magnètic típic dels diferents tipus.

* Per tal de descriure els conceptes bàsics del comportament magnètic s'han utilitzat les referències [1] i [13] descrites en la bibliografia.

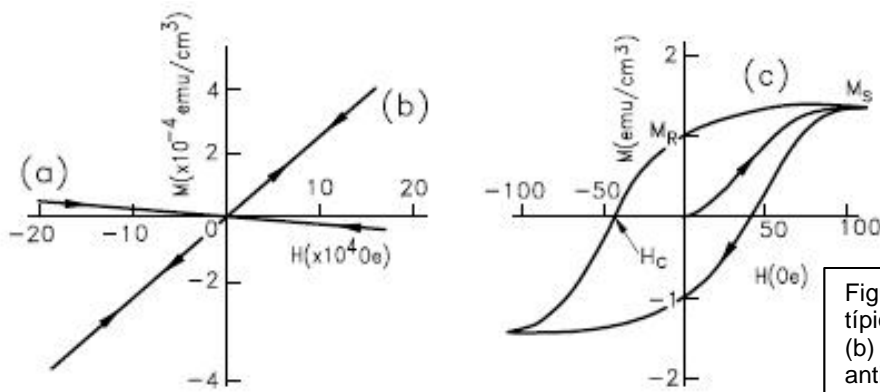


Figura 1. Corbes d'imatació típiques per a (a) un diamagnètic, (b) un paramagnètic o un antiferromagnètic i (c) un ferrimagnètic o un ferromagnètic.

Els diferents tipus de grups, estan classificats mitjançant la seva susceptibilitat ($\chi=M/H$).

El primer grup són els materials *Diamagnètics*, que tenen una χ petita o negativa, $\chi \approx -10^{-5}$. Aquests materials s'oposen a la aplicació del camp magnètic. Exemples en són el coure, la plata, l'or, el bismut o el beril·li. Els Superconductors formen una altre grup dins dels diamagnètics que tenen $\chi \approx -1$.

El segon grup són els *Paramagnètics*, tenen χ petita i positiva, $\chi \approx$ de 10^{-3} a 10^{-5} . La magnetització d'aquest grup és dèbil, però s'alinea paral·lel amb la direcció del camp magnètic. Exemples ho són l'alumini, el platí i el manganès.

El tercer grup són els més coneguts, els *Ferromagnètics*, tenen una χ positiva i superior a 1 en tots els casos. En alguns casos $\chi \approx$ de 50 a 10.000. Alguns exemples ho són el ferro, el cobalt, el níquel i metalls rars i els seus aliatges.

3.3.- Nanoestructures magnètiques*.

¿Quines estructures magnètiques podem obtenir?

Nanoestructures magnètiques avançades, són obtingudes amb gran varietat de geometries, en la figura 2, hi ha diferents exemples. En aquest punt ens centrarem en les partícules així com als conjunts d'aquestes (clústers).

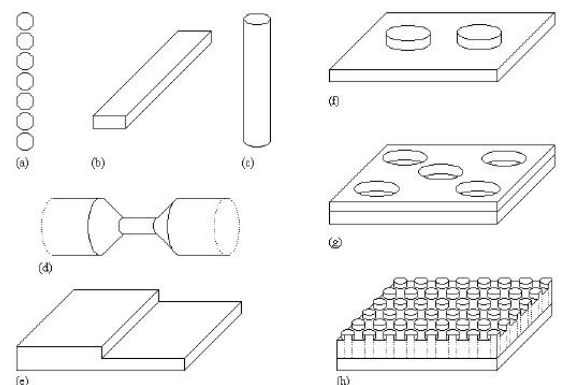


Figura 2. Geometries típiques de les nanoestructures.

* Per explicar les nanoestructures magnètiques s'ha utilitzat la referència [3] descrita en la bibliografia.

3.3.1.- Partícules i clústers*.

En la natura trobem una gran varietat de partícules magnètiques petites, també en podem crear de forma artificial. Les propietats de les partícules són interessants per a la investigació, de nanotubs, de pel·lícules fines, de compòsits, etc.

Algunes aplicacions interessants de les partícules són les suspensions estables col·loïdals, conegudes com a ferrofluids. Per als quals les dimensions estàndard de les partícules són de 10 nm. La majoria de ferrofluids estan basats en hidrocarburs o altres líquids orgànics, els ferrofluids basats en aigua són més difícils de produir. S'usen com líquids de suport i en monitors de camps magnètics, així com per a la configuració de dominis.

Les nanopartícules molt petites també es coneixen amb el nom de clústers, aquestes destaquen per dos motius. En primer lloc l'alt percentatge superfície/volum, li confereix un elevat grau de dependència de les dimensions del diàmetre amb propietats intrínseques com són l'anisotropia i la magnetització. En segon lloc, els clústers solen tenir un comportament superparamagnètic a elevades temperatures.

La configuració dels dominis de l'estat fonamental i els mecanismes de magnetització en les nanopartícules depèn de les dimensions de la partícula.

3.4.- Efectes a escala atòmica.

¿Com i on s'origina el magnetisme?

3.4.1.- Introducció*.

Les interaccions atòmiques que defineixen el ferromagnetisme es defineixen a l'escala dels 10nm aproximadament, en la majoria dels materials. La competició entre la interacció d'intercanvi i la anisotropia magnètica, afavoreix la formació de parets domini, inclús en la regió nanomètrica.

* Per explicar les partícules i clusters magnètics, així com la introducció dels efectes a escala atòmica s'ha utilitzat la referència [3] descrita en la bibliografia.

Quan ens trobem en l'escala nanomètrica d'un material, noves propietats comencen a sorgir, com són: la millora dels moments magnètics, les interaccions dinàmiques, la quantificació dels moments spin i la magnetoresistència gegant.

Aquestes noves propietats augmenten el potencial en aplicacions com: imants permanents, sistemes de refrigeració, agents magnètics per a aparells de ressonància, catalitzadors i altres aplicacions biomèdiques.

Propietats magnètiques intrínseques com la magnetització i la anisotropia es determinen en l'escala atòmica.

3.4.2.- Moment magnètic*.

Des del punt de vista macroscòpic, tot i que els monopols magnètics no han estat mai observats a la natura, sí que existeixen els dipols magnètics, els quals tenen associat intrínscament un moment de gir. Aquest moment magnètic, malgrat que és un efecte quàntic, pot entendre's clàssicament. D'una banda, pel moviment dels electrons al voltant dels nuclis atòmics (moment angular orbital) i de l'altra, pel moviment de rotació dels electrons al voltant del seu propi eix (moment angular spin).

El moment magnètic dels sòlids "m", s'origina casi exclusivament pels electrons no aparellats de la capa de valència. Resulten especialment importants les series de metalls de transició, o elements 3d com el Fe, Co i Ni. També els elements del grup de terres rares o elements 4f com el Nd, Sm, Gd i Dy . Hi ha dos fonts que creen el corrent atòmic del moment magnètic, el corrent associat al moviment dels electrons en els orbitals i el spin dels electrons. El moment magnètic dels elements fèrrics i el dels metalls de transició (Fe, Co, Ni i YCo₅), així com els no metàl·lics (Fe₃O₄, NiO), és degut al spin i el moment mesurat en μ_B que és igual al nombre de spins desaparellats.

El moment per àtom es determina per l'intercanvi interatòmic el qual és una causa electrostàtica produïda per les interaccions de Coulomb entre els electrons que es troben a r i a r' . Físicament el parell d'electrons $\uparrow\downarrow$ en les òrbites atòmiques són desfavorables des del punt de vista de les repulsions de Coulomb. En el cas de

* Per tal de descriure el moment magnètic s'han utilitzat les referències [3] i [13] descrites en la bibliografia.

l'alineament paral·lel dels spins $\uparrow\uparrow$, els dos electrons es troben en òrbites diferents ja que és electrostàticament més favorable, però el corresponent guany d'energia de Coulomb competeix contra el increment d'energia individual de cada electró.

Els moments magnètics atòmics estan afectats per gran varietat de mecanismes a escala nanomètrica. En primer lloc, els àtoms no magnètics poden ser polaritzats pels àtoms ferromagnètics veïns. Aquests es poden quantificar segons la formula de Landau-Ginzburg:

$$-A_2 \cdot \nabla^2 \cdot M + A_0 M = H_{ex}(r)$$

$M(r)$, és la magnetització induïda (moment per unitat de volum).

H_{ex} , és el capm produït per l'intercanvi interatòmic.

A_2 i A_0 , descriu les propietats electròniques del sistema.

Aquesta equació prediu un descens exponencial de la magnetització amb el descens de la distancia $1/k=(A_2/A_0)^{1/2}$. On k és el vector ona. En els metalls simples k és aproximadament k_F i en els ferromagnètics és difícil d'induir. En canvi, en els paramagnètics són molt propers de satisfer el criteri, ja que A_0 i k són molt petits, A_0 semblants es troben en els semiconductors i els semimetalls com el Sb.

Les modificacions dels moments en l'escala nanomètrica són importants en superfícies i intercares, però no s'estén gaire més enllà en l'interior.

Com a norma, el fenòmens intrínsecs a nanoescala són causats per petites diferències entre interaccions energètiques atòmiques. En termes de l'equació de Landau-Ginzburg, podem dir que això passa quan $A_0 \approx 0$, degut a la competició entre les energies d'intercanvi intratòmiques. Un fenomen menys observat en el grup de terres rares i aliatges és l'estructura spin no col·lineal. Encara més complicat és l'ordenament spin en imants desordenats amb competicions interatòmiques de les interaccions d'intercanvi (spin glasses) i també en la superfície i en les interfases. A més, l'estat superficial modifica el moment magnètic dels àtoms superficials. Un altre tipus d'efecte no col·lineal és causat per l'acoblament de les òrbites spin. L'òrbita dels electrons, així com la interacció cristall-camp, depenen de la direcció del spin per tant, els electrons situats en llocs sense inversió simètrica poden minimitzar l'energia cristall-camp, formant una estructura spin lleugerament no col·lineal.

Els estats no col·lineals no s'han de confondre amb les estructures micromagnètiques, com els dominis o les parets domini. Per exemple, les nanopartícules poden mostrar un comportament no col·lineal degut a la competició d'intercanvi, particularment a la superfície. Al aplicar-hi un camp magnètic canvia la direcció de la magnetització a tota la xarxa, deixant les correlacions no col·lineals a escala atòmica ($M(r_i) \cdot M(r_j)$) sense canvis. En contrast amb aquest fenomen, el procés de magnetització micromagnètic, com el moviment de les parets domini, canvia les direccions de magnetització relatives dels spins en l'aplicació de camps magnètics relativament petits.

3.4.3.- Magnetització i ordre magnètic*.

És difícil de diferenciar el tipus de magnetisme de les partícules de més de 1 nm, és a dir, si es tracta de ferromagnetisme real, ja que els intercanvis interatòmics asseguren un bon desenvolupament ferromagnètic de les correlacions dins de la partícula.

En els ferromagnètics, la competició entre l'intercanvi interatòmic i el desordre tèrmic, comporta la desaparició de la magnetització espontània a la temperatura de Curie, T_c . L'intercanvi interatòmic per àtom total no s'excedeix de 0,1 eV per a materials amb T_c de 1000°K. Això és molt més petit que els intercanvis intratòmics, els quals són de l'ordre de 1 eV. Els moments atòmics a T_c segueixen tancats com ho farien a temperatures inferiors i el procés típic de magnetització en els sòlids és la causa de les rotacions magnètiques. Per altra banda, el gradient $\mu_B/k_B=0,672K \cdot T^{-1}$, demostra que el camp magnetostàtic en els sòlids és de l'ordre de 1 Tesla. Per tal de saber la magnetització espontània $M_s(T)$ cal seguir el model del camp conegut.

El model del camp conegut no funciona a baixes temperatures, on M_s es crea degut a les ones spin, ni tampoc a temperatures properes a T_c , on les fluctuacions crítiques interfereixen.

Un problema interessant és el de la T_c per a nanopartícules compostes. S'ha estimat que dues fases desordenades de nanoestructures tenen una única T_c , propera a la T_c de la fase amb un acoblament d'intercanvi més fort.

* Per explicar el fenomen de la magnetització i del ordre magnètic s'ha utilitzat la referència [3] descrita en la bibliografia.

Quan les dimensions del gra són més grans que unes quantes distàncies interatòmiques, la corba $M_s(T)$ d'un ferromagnètic no homogeni és difícil de diferenciar del d'una gràfica d'un compost format per barreges de fases macroscòpiques. Les propietats intrínseques es formen en longituds d'escala realment petites, inclòs si el rang de fluctuacions crítiques tendeix a l'infinit. Això explica perquè en moltes nanoestructures amb dues fases, les diferents magnetitzacions independents hi conviuen. Una altra explicació és que les diferents energies d'intercanvi associades amb les àmplies fluctuacions són més petites i no poden competir contra els efectes locals produïts a escala nanomètrica.

3.4.4.- Anisotropia*

L'energia d'un sòlid magnètic depèn de la orientació de la magnetització respecte els eixos cristal·lins, els quals es coneixen com anisotropia magnètica. Els imants permanents necessiten una anisotropia magnètica alta per tal de mantenir la magnetització en una direcció desitjada. Els materials magnètics tous es caracteritzen per una anisotropia molt baixa, i els materials amb una anisotropia mitja s'usen com a medis per l'enregistrament magnètic. En termes d'angles de magnetització ϕ i θ , l'expressió més senzilla d'energia anisotròpica per a un imant de volum V , és:

$$E_a = K_1 \cdot V \cdot \sin^2 \theta \rightarrow \text{Anisotropia "lowest-order" (uniaxial)}$$

K_1 , és la constant de l'anisotropia uniaxial

$$H_a = \frac{2 \cdot K_1}{\mu_0 \cdot M_s} \rightarrow \text{Camps d'anisotropia}$$

Existeixen variacions d'aquesta fórmula en funció de l'ordre d'anisotropia (nivell de simetria, així com de l'ordenament de l'estructura). En la figura 3, n'hi ha uns exemples:

$$E_a = K_1 \cdot V \cdot \sin^2 \theta + K_1' \cdot V \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos(2\phi) \rightarrow \text{ordre mínim d'energia d'anisotropia}$$

per a imants de baixa simetria (ortoròmbic, monoclínic i triclínic)

$$\frac{E_a}{V} = K_1 \cdot \sin^2 \theta + K_2 \cdot \sin^4 \theta + K_2' \cdot \sin^4 \theta \cdot \cos(4\phi) \rightarrow \text{ordre màxim d'energia d'anisotropia}$$

(conté termes de segon i quart ordre que descriuen els cristalls: tetragonal, hexagonal, romboèdric i cúbic)

* Per tal de descriure l'anisotropia ens hem documentat amb la referència [3] descrita en la bibliografia.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL
PFE, Enginyeria de Materials. Faura López de Haro, Bernat.

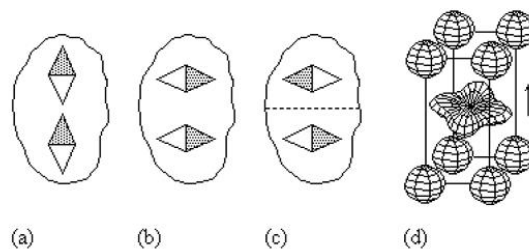


Figura 3. es pot observar l'origen físic de l'anisotropia de forma (a-c) i de l'anisotropia magnètica (d), petites partícules el·líptiques, presenten anisotropia de forma. Des del punt de vista de les interaccions magnetostàtiques, (a) és més favorable que (b), és per això que la direcció de fàcil magnetització de les partícules allargades, és paral·lela a l'eix longitudinal en imants macroscòpics. Aquest mecanisme no és efectiu en la interferència que causa la formació de dominis (c).

L'anisotropia de forma és important en les nanoestructures magnètiques fetes de materials magnètics tous, com les nanopartícules de Fe o el Ni. En partícules grans, l'anisotropia de forma es destruïda per un flux intern tancat.

L'anisotropia de la majoria dels materials té un origen magnetocristal·lí, el qual reflecteix la competició entre les interaccions electrostàtiques cristall-camp i l'acoblament dels orbitals spin. El camp cristal·lí que conté contribucions electrostàtiques, les òrbites dels electrons depenen de l'entorn cristal·lí anisotròpic.

La magnitud de l'anisotropia magnetocristal·lina depèn del percentatge de l'energia de camp cristal·lí amb l'acoblament de l'òrbita spin. El fenomen de l'acoblament de l'òrbita spin és més pronunciat en els electrons interns en elements com els de les terres rares, elements 4f. Això comporta un acoblament rígid entre el moment spin i el moment orbital en el qual, l'anisotropia magnetocristal·lina s'origina per les comparativament petites interaccions electrostàtiques dels estats incomplets 4f amb el camp cristal·lí. L'absència d'estats complets explica que les anisotropies dels ions individuals, típics del grup de les terres rares, són molt més altes que les anisotropies causades pels estats 3d. Això s'explota en imants permanents avançats amb coercitivitats molt altes, de fins a 4,4 Tesla.

Per realitzar el segon ordre d'anisotropia, l'entorn de l'àtom dels metalls de transició han de tenir una simetria suficientment baixa. L'anisotropia magnètica de superfície és important en estructures i morfologies complicades, com les pel·lícules ultra fines de metalls de transició, multicapes, partícules petites, etc. El que resulta interessant és que l'anisotropia de superfícies domina fàcilment l'anisotropia interior del materials amb estructura cúbica. Mirant taules, veiem que les anisotropies interiors (bulk), són al

voltant de dos ordres de magnitud menors que les menors anisotropies d'ordre (order). Això és degut al major nombre N_s d'àtoms superficials de les nanopartícules, així la contribució superficial domina l'anisotropia interior en partícules de menys de 3nm .

3.5.- Relació entre les propietats magnètiques i la configuració estructural*.

¿Com afecta l'organització estructural en el comportament magnètic?

La configuració electrònica dels materials en l'escala nanomètrica està fortament afectada per la part quàntica i la relació superfície/volum.

El moment magnètic de la nanopartícula és el resultat del moment spin i del moment orbital, i està molt relacionat amb l'estructura electrònica. La dependència de les dimensions de les partícules amb les propietats magnètiques és el centre d'investigació de les propietats físiques de les MNPs, el nanomagnetisme.

Per als metalls de transició ferromagnètics, el moment magnètic és originat pels moviments dels electrons de la capa d.

Per a nanopartícules amb un elevat coeficient superfície/volum, una reducció d'aquest comporta un augment dels moments magnètics en els àtoms superficials. Aquest augment es pot produir a través de l'absorció d'ions o l'afecte dels enllaços superficials. Una altra manera de controlar les propietats magnètiques de les partícules individuals, és la de modificar la superfície mitjançant la combinació de diferents materials. Amb l'intercanvi entre materials magnètics tous en la superfície i forts en el nucli, augmentem la coercitivitat i la saturació magnètica.

La resposta dinàmica dels moments magnètics sota un camp canviant és un paràmetre important utilitzat en aplicacions d'enregistrament magnètic. A altes temperatures, el moment magnètic canvia activat per un procés tèrmic fins que la magnetització es relaxa exponencialment un cop el camp magnètic deixa d'actuar. A molt baixa temperatura, quan l'activació tècnica no existeix, hi trobem l'efecte túnel a un nivell macroscòpic que esdevé un mecanisme important per canviar els moments magnètics. Aquests es manifesten en una viscositat independent de la temperatura.

* Ens hem documentat en la referència [8] descrita en la bibliografia, per poder explicar la relació entre les propietats magnètiques i la configuració estructural.

Mitjançant la dispersió de les dimensions de partícules podem obtenir distribucions d'energia complexes, així com isotropia superficial originada pel desordre del spin. El desordre superficial de la partícula és resultat directe del trencament d'enllaços d'intercanvi.

En el conjunt de nanopartícules amb empaquetament compacte, tant l'intercanvi d'enllaços com d'interaccions dipolars, donen al col·lectiu un comportament diferent al de les partícules a nivell individual. Experimentalment, encara és difícil variar la força d'aquestes interaccions, degut a la distribució aleatòria dels "eixos fàcils" magnètics en un conjunt. En estructures aleatòriament ordenades en 3D, les interaccions entre partícules agrupades per forces d'intercanvi dipolar, fan que la coercitivitat disminueixi degut a la concentració dels valors de les forces d'intercanvi. La dependència de la concentració i la coercitivitat, juntament amb la competició entre els dos tipus de interaccions en determina el límit, i només passa quan les forces son semblants.

Troblem comportament "spin-glass" quan l'estructura dels spins està desordenada per efectes magnètics i estructurals, com passa per exemple, amb el vidre. Aquests resulten com a sistemes de nanopartícules fortament acoblats. Cal diferenciar entre àtoms amb ordenament "spin-glass" que tenen o no moments bipolars. Per a àtoms "spin-glass" el temps de gir del moment magnètic individual és de l'ordre de 10^{-13} s i és independent a la temperatura, mentre que en els sistemes magnètics de nanopartícules, el temps de gir del moment magnètic pot variar de nanosegons a escales geològiques en funció de la fórmula següent:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}$$

$$\tau_0 = 10^{-12} : 10^{-9} \text{ s}$$

$$KV = \text{energia de anisotropia}$$

$$k_B T = \text{energia tèrmica}$$

Així doncs, de la fórmula anterior, deduïm que el temps de gir augmenta a mesura que també ho fa el diàmetre de la partícula (que està relacionat amb el volum), i que decreix en funció de l'augment de la temperatura.

També hi ha l'aproximació següent que ens dona la temperatura de bloqueig. La qual reflecteix el moment en què un material ferromagnètic passa a adoptar un comportament superparamagnètic.

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{KV}{k_B T_B}} \rightarrow \frac{\tau}{\tau_0} = e^{-\frac{KV}{k_B T_B}} \rightarrow \ln \frac{\tau}{\tau_0} = -\frac{KV}{k_B T_B} \Rightarrow T_B \approx 25 \frac{KV}{k_B}$$

Com podem constatar, T_B també depèn directament del volum de la partícula. Així doncs, les dimensions de la partícula influeixen tant en el temps de gir del moment magnètic, com en la temperatura de bloqueig. Fets prou interessants per a estudiar el magnetisme a escala nanomètrica més acuradament.

3.6.- Dependència de la coercitivitat amb dimensions del cristall*.

¿Existeix alguna relació entre la coercitivitat i les dimensions del cristall?

Actualment hi ha un interès creixent per als materials nanomètrics, els quals permeten obtenir valors d'energia magnètica emmagatzemada molt major, $(BH)_{M\dot{A}X}$. En la Figura 4 es pot observar la relació que s'estableix entre un grup de partícules ferromagnètiques no interaccionants de diferents dimensions. També s'hi analitza la coercitivitat H_C , per a cada grup amb les mateixes dimensions.

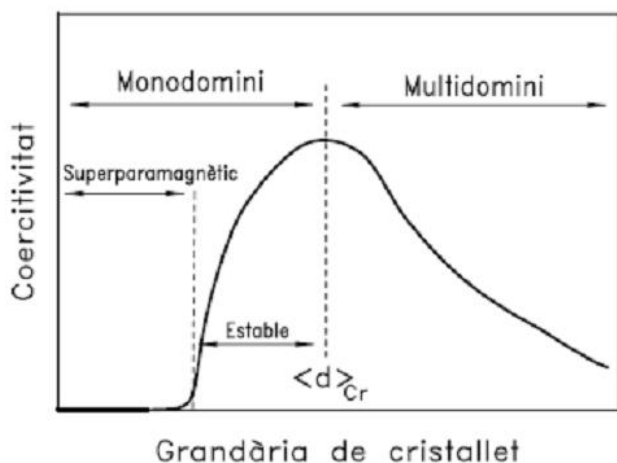


Figura 4. Dependència de la coercitivitat amb la grandària de cristallet, $\langle d \rangle$.

Del gràfic obtenim que la coercitivitat passa per un màxim en un determinat valor de grandària de cristall $\langle d \rangle_{Cr}$. Per entendre la dependència de H_C amb $\langle d \rangle$, cal saber que

* Per poder descriure la relació entre la coercitivitat i les dimensions del cristall hem utilitzat la documentació citada en el punt [13] de la bibliografia.

durant la realització del cicle de histèresi, en canviar la direcció del camp magnètic aplicat, per a grandàries de cristall elevades, la inversió de la imantació té lloc mitjançant la formació i el moviment de parets de domini (que són regions del material on els spins s'alineen paral·lelament entre si) dins de cada cristall.

Al disminuir $\langle d \rangle$, fins arribar al valor crític $\langle d \rangle_{cr}$, la formació de dominis és energèticament desfavorable i llavors les partícules esdevenen monodomini. A partir d'aquest moment la inversió de la imantació té lloc únicament per la rotació coherent dels spins, fet que resulta en l'augment de H_C .

Si $\langle d \rangle$ disminueix per sota de $\langle d \rangle_{cr}$, els spins estan afectats per fluctuacions tèrmiques que fan disminuir H_C . Finalment si $\langle d \rangle$ és prou baix, el sistema es torna superparamagnètic, és a dir, els moments de les partícules oscil·len en conjunt per causa de l'agitació tèrmica, i per tant no poden mantenir M_s o M_R .

Per tal de fer una primera aproximació per al càlcul de H_C , en partícules monodomini no interaccionants i amb anisotropia uniaxial (que vol dir que sense aplicació de camp magnètic en els spins de cada partícula del ferromagnètic tendeixen a orientar-se en una sola direcció, coneguda com a *direcció de fàcil imantació*), es dona el model de Stoner-Wohlfarth següent:

$$H_c = \frac{2K}{M_s}$$

K , és la constant d'anisotropia uniaxial de les partícules del material.

M_s , és la imantació de saturació

Analitzant la fórmula, sembla lògic pensar que la manera d'augmentar l'energia magnètica emmagatzemada $(BH)_{MAX}$, sigui buscar materials amb valors de K elevats per augmentar el valor de H_C . De totes maneres, existeix una dificultat per augmentar en el mateix moment el producte d'energia i coercitivitat ja que en general, H_C està inversament relacionada amb M_s , mentre que $(BH)_{MAX}$ creix si augmenta M_s .

4.- CAS DEL NÍQUEL.

¿Perquè resulta interessant l'estudi de les nanopartícules de níquel?

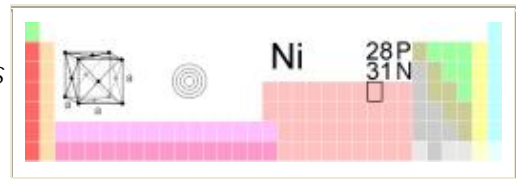
El Níquel és un metall ferromagnètic que cristal·litza en estructura fcc i amb un paràmetre de xarxa de 0,352nm. També cristal·litza en estructures metastables hcp, tot i que aquestes mai s'han trobat en la natura. La síntesi de la fase hcp del níquel va rebre molta atenció en el passat, però tot i el interès que va suscitar, en l'actualitat trobem ben pocs articles que parlin de la síntesi de partícules Ni_{HCP}. Així mateix, el que encara resulta un misteri són les seves propietats magnètiques.

4.1.- Característiques principals del níquel*.

¿Quines són les característiques del níquel com a material?

El níquel és un element químic de nombre atòmic 28 i símbol Ni situat en el grup 10 de la taula periòdica dels elements.

És un metall de transició de color blanc platejat, conductor de l'electricitat i de la calor, és dúctil i mal·leable pel que es pot laminar, polir i forjar fàcilment. També presenta cert ferromagnetisme. Es troba en distints minerals, en meteorits (aliat amb ferro) i en principi, hi ha níquel en l'interior de la Terra.



General*	
Nom, símbol, nombre	Níquel, Ni, 28
Sèrie química	Metall de transició
Grup, període, bloc	10, 4, d
Densitat, duresa Mohs	8908 kg/m ³ , 4,0
Aparença	Llustrós, metàl·lic
Propietats atòmiques	
Pes atòmic	58,71 uma
Radi mitjà	135 pm
Radi atòmic calculat	149 pm
Radi covalent	121 pm
Radi de Van der Waals	163 pm
Configuració electrònica	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Estats d'oxidació (òxid)	2,3 (Ileument bàsic)
Estructura cristal·lina	Cúbica centrada en les cares
Propietats físiques	
Estat de la matèria	Sòlid (ferromagnètic)
Punt de fusió	1728 K
Punt d'ebullició	3186 K
Entalpia de vaporització	370,4 kJ/mol
Entalpia de fusió	17,47 kJ/mol
Pressió de vapor	237 Pa a 1726 K
Velocitat del so	4970 m/s a 293,15 K
Informació diversa	
Electronegativitat	1,91 (Pauling)
Calor específica	440 J/(kg·K)
Conductivitat elèctrica	14,3 x 10 ⁶ m ⁻¹ ·ohm ⁻¹
Conductivitat tèrmica	90,7 W/(m·K)
1er potencial d'ionització	737,1 kJ/mol

* La informació utilitzada per descriure les característiques principals del níquel s'ha extret del punt [14] de la bibliografia.

És resistent a la corrosió i se sol utilitzar com a recobriment per mitjà de electrodeposició. El metall i algun dels seus aliatges, com el metall Monel, s'utilitzen per a manejar el fluor i alguns fluorurs degut a que reacciona amb dificultat amb aquests productes.

El seu estat d'oxidació més normal és +2, però també pot presentar-ne d'altres, com estats d'oxidació 0, +1 i +3 en complexos. Tot i així, aquests són molt poc característics.

4.1.1.- Història.

L'ús del níquel es remunta aproximadament al segle IV aC generalment junt amb el coure ja que apareix ben sovint en els minerals d'aquest metall; bronzes originaris de l'actual Síria tenen continguts de níquel superiors al 2%. Manuscrits xinesos suggereixen que el «coure blanc» s'utilitzava a Orient cap a 1400-1700 aC. No obstant, la facilitat de confondre les menes de níquel amb les de plata, indueix a pensar que en realitat l'ús del níquel va ser posterior, cap al segle IV aC.

Els minerals que contenen níquel, com la niquelina, s'han emprat per a pintar el vidre. El 1751 Axel Frederik Cronstedt intentant extreure coure de la niquelina, va obtenir un metall blanc que va anomenar níquel. Així els miners de Hartz atribuïren al «vell Nick» (el diable) el fet que alguns minerals de coure no poguessin ser treballats i el metall responsable d'això va resultar ser el descobert per Cronstedt en la niquelina, o kupfernickel, diable del coure, com s'anomenava i s'anomena encara al mineral.

La primera moneda de níquel pur s'encunyà el 1881.

4.1.2.- Abundància i obtenció.

El níquel apareix en forma de metall en els meteors junt amb el ferro (formant els aliatges kamacita i taenita) i es creu que es troba en el nucli de la Terra també amb el ferro. Combinat es troba en minerals diversos com garnierita, millerita, pentlandita i pirrotina.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL

PFE, Enginyeria de Materials. Faura López de Haro, Bernat.

Les mines de Nova Caledònia (Austràlia) i Canadà produeixen avui en dia el 70% del níquel consumit. Altres productors són Cuba, Puerto Rico, Rússia i Xina.

4.1.3.- Aplicacions.

Aproximadament el 65% del níquel consumit s'empra en la fabricació d'acer inoxidable austenític i un altre 12% en superaliatges de níquel. El restant 23% es reparteix entre altres aliatges, bateries recarregables, catàlisi, encunyació de moneda, recobriments metàl·lics i fosa:

- AlNiCo, aliatge per a imants.
- El mu-metall s'utilitza per a aïllar camps magnètics degut a la seva elevada permeabilitat magnètica.
- Els aliatges níquel-coure (monel) són molt resistents a la corrosió, utilitzant-se en motors marins i indústria química.
- L'aliatge níquel-titani (nitinol-55) presenta el fenomen de memòria de forma i s'usa en robòtica. També hi ha aliatges que presenten superplasticitat.
- Cresols de laboratoris químics.
- Catàlisi de la hidrogenació d'olis vegetals.

4.1.4.- Isòtops.

En la naturalesa es troben 5 isòtops estables: Ni-58, Ni-60, Ni-61, Ni-62 i Ni-64, sent el més lleuger, el més abundant (68,077%). S'han caracteritzat a més 18 isòtops radioactius, dels quals els més estables són el Ni-59, el Ni-63 i el Ni-56 amb períodes de semidesintegració de 76.000 anys, 100,1 anys i 6,077 dies respectivament. Els altres radioisòtops, amb masses atòmiques des de 52 uma (Ni-52) a 74 uma (Ni-74), tenen períodes de semidesintegració inferiors a 60 hores i la majoria no arriben els 30 segons. El níquel té a més a més un estat metastable.

El Ni-56 es produeix en grans quantitats en supernoves de tipus II corresponent la forma de la corba de llum a la desintegració del Ni-56 en Co-56 i aquest en Fe-56.

El Ni-59 és un isòtop de llarga vida obtingut per cosmogènesis. Aquest isòtop ha trobat diverses aplicacions en la datació radiomètrica de meteorits i en la determinació de l'abundància de pols extraterrestres en gels i sediments. El Ni-60 és fill del Fe-60, (període de semidesintegració d'1,5 milions d'anys) la persistència del qual, en el Sistema Solar en concentracions prou altes, ha pogut causar variacions observables en la composició isotòpica del Ni-60, d'aquesta manera, l'anàlisi de l'abundància de Ni-60 en materials extraterrestres pot proporcionar informació sobre l'origen del sistema solar i la seva història primordial.

4.1.5.- Precaucions.

L'exposició al níquel metall i els seus compostos solubles no ha de superar els 0,05 mg/cm³ mesurats en nivells de níquel equivalent per a una exposició laboral de 8 hores diàries i 40 setmanals. Els vapors i la pols de sulfur de níquel es sospita que poden ser cancerígenes.

El carbonil de níquel (Ni(CO)₄), generat durant el procés d'obtenció del metall, és un gas extremadament tòxic.

Les persones sensibilitzades poden manifestar al·lèrgies al níquel. La quantitat de níquel admissible en productes que puguin entrar en contacte amb la pell està regulada per la Unió Europea; tot i així, la revista Nature va publicar el 2002 un article en què investigadors afirmaven haver trobat en monedes d'1 i 2 euros nivells superiors als permesos, es creu que a causa d'una reacció galvànica.

4.2.- Aplicacions de les nanopartícules de Níquel*.

¿Quines aplicacions tenen les nanopartícules de níquel en l'actualitat?

Les *pel·lícules de níquel* s'utilitzen molt en aparells electrònics, piles químiques, bateries i també en la indústria aeroespacial, degut a l'habilitat que té de resistir la corrosió a altes temperatures.

* Per tal de descriure les aplicacions de les nanopartícules de níquel en l'actualitat s'han utilitzat els punts [10], [11] i [12] de la bibliografia.

Les *nanopartícules de níquel* s'utilitzen en fluids magnètics, medis d'enregistrament magnètic, aplicacions biomèdiques i catàlisis. En particular, les nanopartícules de Ni, tenen importants aplicacions des de sensors magnètics, aparells de memòria per a usos informàtics, fins a separadors biomoleculars en el camp de la medicina.

Aprofundint en l'estudi de la fase metastable Ni_{HCP} , es podrien millorar algunes aplicacions actuals de les partícules de níquel o fins i tot trobar-ne de noves.

4.3.- Estat actual de les propietats magnètiques de la fase metastable HCP de les nanopartícules de níquel*.

¿Quin és l'estat actual de coneixement de la fase metastable Ni_{HCP} ?

4.3.1.- Introducció.

Les nanopartícules de Ni_{FCC} han estat molt estudiades. Se sap que les seves propietats magnètiques estan relacionades amb la mida de les nanopartícules. Tant la temperatura de bloqueig T_B , com el moment magnètic, augmenten en funció de l'augment de les dimensions de la partícula.

Per altra banda, els estudis de les nanopartícules de Ni_{HCP} han mostrat que tenen un comportament diferent. Això es deu en part al caràcter metastable d'aquest ordenament estructural. La fase estable és la Ni_{FCC} .

Els primers estudis de les nanopartícules Ni_{HCP} deien que el seu comportament era no-magnètic (diamagnètic), amb moment magnètic de zero a temperatura ambient, que és un comportament contrari al Ni_{FCC} .

Aspectes semblants en el comportament magnètic entre diferents fases s'ha observat també en el Fe_{FCC} . Aquest pot ser ferromagnètic, diamagnètic i antiferromagnètic quan s'aplica en forma films en substrats amb Cu, mentre que la fase estable Fe_{BCC} , és ferromagnètica en condicions estàndard.

* Els estudis actuals en els que ens hem basat per a descriure l'estat actual de les propietats magnètiques de la fase metastable Ni_{HCP} són els citats en la bibliografia en la referència [11].

4.3.2.- Estudis realitzats.

En compostos formats per una barreja de Ni_{FCC} i Ni_{HCP} , les nanopartícules Ni_{HCP} canvien a Ni_{FCC} amb l'aplicació de calor. Confirmant així el caràcter metastable de la fase Ni_{HCP} . Tanmateix, les nanopartícules Ni_{HCP} , no canvien espontàniament a estructura Ni_{FCC} sense l'aplicació de calor.

En aquests compostos s'observa una reducció de la magnetització, insinuant així, que la magnetització de les nanopartícules Ni_{HCP} és menor que les de Ni_{FCC} .

La diferència en el comportament magnètic segons l'estructura mostra la importància de la distància d'enllaç. Aquesta en la fase Ni_{HCP} , és de 2,665 Å, mentre que per a la fase Ni_{FCC} , és de 2,499 Å. Això pot indicar que les inusuals propietats magnètiques de les nanopartícules Ni_{HCP} es poden deure en part, al la major distància d'enllaç.

S'observa una menor magnetització en les nanopartícules Ni_{HCP} així com una transició del canvi del comportament magnètic a una temperatura propera als 12°K, que és molt menor que en les nanopartícules Ni_{FCC} per a dimensions de partícula semblants. També s'intueix un comportament paramagnètic a temperatura ambient.

4.3.3.- Estat de coneixement actual.

Estudis recents de les propietats magnètiques de les nanopartícules Ni_{HCP} comparades amb nanopartícules en fase Ni_{FCC} , amb mostres formades per barreges dels dos tipus, i també la investigació de l'evolució de la fase metastable Ni_{HCP} a la fase estable Ni_{FCC} , ha definit un seguit de principis.

En primer lloc s'ha confirmat que la distància interatòmica de les nanopartícules de Ni_{HCP} , és major que en les nanopartícules Ni_{FCC} .

Les propietats magnètiques de les nanopartícules Ni_{HCP} difereixen de les Ni_{FCC} , bàsicament en els següents punts.

- a) La menor magnetització.

- b) El comportament és antiferromagnètic o paramagnètic, per a les partícules Ni_{HCP} . Mentre que les Ni_{FCC} mostren un comportament ferromagnètic o superparamagnètic.
- c) La temperatura on canvia el comportament magnètic és independent a les dimensions i a la forma de la partícula. En les nanopartícules Ni_{HCP} , T_N , està al voltant dels 12°K, per a dimensions de entre 8,5 a 18 nm. Mentre que per a les nanopartícules Ni_{FCC} , T_B , és de entre 250 i 270°K, per a dimensions de entre 18 i 26 nm.

Actualment, segons els estudis realitzats existeix la especulació que les nanopartícules Ni_{HCP} , tenen el comportament següent.



$$T < T_{NEEL} \Rightarrow \text{Antiferromagnètic}$$

$$T > T_{NEEL} \Rightarrow \text{Paramagnètic}$$

Molt diferent del de les nanopartícules Ni_{FCC} que tenen el comportament següent.



$$T < T_B \Rightarrow \text{Ferromagnètic}$$

$$T > T_B \Rightarrow \text{Superparamagnètic}$$

5.- SÍNTESI DE NANOPARTÍCULES*.

¿Quins mètodes hi ha per obtenir les nanopartícules?

La recerca i aplicacions de les nanopartícules magnètiques MNPs comencen amb la síntesi dels materials per obtenir-les. La síntesi química ha demostrat ser més eficaç i ràpida per a obtenir grans quantitats de nanopartícules en una sola reacció. Les nanoestructures obtingudes mitjançant mètodes químics, tenen major cristal·linitat, i són en general, més petites que les obtingudes per tècniques litogràfiques. Les dimensions de les partícules es poden graduar mitjançant les condicions de la síntesi.

En aquest apartat ens centrarem a analitzar els diferents mètodes de síntesi per a obtenir nanopartícules metàl·liques. Deixant de banda per tant aquells que s'utilitzen per a obtenir òxids o aliatges, entre d'altres.

5.1.- Síntesi per Coprecipitació.

Aquest mètode és un dels més senzills i consisteix en la coprecipitació de poca quantitat de productes solvents en una solució aquosa, seguit de la descomposició tèrmica dels productes. Les reaccions de coprecipitació impliquen la simultaneïtat de processos en la reacció, és a dir de la nucleació, creixement, maduració de Oswald, i l'aglomeració. Degut a la dificultat d'aïllar aquests processos, per a un estudi independent, el mecanisme fonamental de la coprecipitació encara no està totalment entès. Aquests és el mètode més utilitzat en l'actualitat i també el que hem utilitzat en el projecte, per tant és el que descriurem de forma més estesa.

5.1.1.- Mètodes de Síntesis per Coprecipitació.

Existeixen una gran varietat de mètodes diferents de síntesis de Coprecipitació. Resulta interessant conèixer-los de forma breu, i estenent-nos en el mètode usat en el projecte, la precipitació de metalls per descomposició de precursors organometàl·lics.

* Tota la informació necessària per descriure els diferents mètodes de síntesi química l'hem extret de la referència [9], descrita en la bibliografia.

5.1.1.1.- Síntesis de metalls per solució aquosa.

Aquest mètode segueix d'actualitat degut a l'ampli ventall d'aplicacions com a catalitzadors de les partícules obtingudes per aquest mètode.

La precipitació de metalls mitjançant solucions aquoses, no requereix la reducció química d'un catió metàl·lic. La reducció de metalls amb potencial de reducció elevats requereix agents de reducció, tals com amines, àcids hidroxicarboxílics o alcohols, mentre que els metalls amb potencials més alts requereixen agents com borhidrurs o hidrazines.

5.1.1.2.- Precipitació de metalls per reducció de solucions no aquoses.

S'han desenvolupat mètodes per reduir Au en solucions no aquoses, en les quals el solvent, en aquests cas formamida (HCONH_2), també actua d'agent reductor. El mecanisme de la reacció sembla relacionar com un procés de dos passos d'intercanvi de lligands, seguit per la reducció. Aquesta reacció no avança en presència d'oxigen.

Coneixem l'habilitat d'alcohols com l'etanol per actuar com agents reductors per a cations fortament oxidants. L'agregació de partícules en aquestes reaccions pot ser problemàtic, inclòs amb presència d'agents estabilitzants.

També s'han desenvolupat mètodes de sinterització a elevades temperatures, per a obtenir nanocristalls de Co, Ni i els seus aliatges amb dimensions de partícula molt petits. Aquests mètodes estan relacionats amb la reducció de sals metàl·liques, amb presència de dos tipus de lligands, forts i dèbils. Injectant una solució d'agents reductors, de cadena llarga, en una solució preescalfada de sals metàl·liques i agents capa, en un solvent amb alt punt d'ebullició, en resulta una nucleació més ràpida per un creixement nanocristal·lí més lent. Canviant el percentatge dels dos tipus de lligands, així com la llargària de la cadena, es pot graduar les dimensions de les nanopartícules.

5.1.1.3.- Precipitació de metalls per reducció electroquímica.

Tot hi que aquesta reacció no s'usa gaire, la síntesi de nanopartícules metàl·liques és possible per reducció electroquímica. En aquesta reacció funciona per la relació entre la dissolució anòdica d'un metall i la reducció d'una salt metàl·lica en el càtode. Ha de portar-se a terme en presència d'estabilitzants per prevenir la deposició de les partícules a la superfície del càtode.

5.1.1.4.- Precipitació de metalls per reducció assistida per radiació.

El mètode de reducció radiolítica, potser és més útil per augmentar metalls col·loïdals o fer capes de diferents metalls uns sobre els altres, formant partícules tipus nucli-corona. En aquestes radiacions, els metalls col·loïdals són preparades per mètodes químics. Aquestes partícules metàl·liques col·loïdals després s'usen bàsicament com a llavors de creixement per metalls semblants o diferents en reaccions aquoses.

5.1.1.5.- Precipitació de metalls per descomposició de precursors metal·lorgànics.

Aquest és el mètode utilitzat en el treball. És un mètode molt emprat per obtenir partícules amb un elevat nivell de cristal·linitat i homogeneïtat (monodispersitat). S'utilitza a elevades temperatures i amb descomposició de precursors organometàl·lics o bé la reducció de sals metàl·liques, en solvents amb elevats punts d'ebullició i amb presència d'estabilitzants. Les altes temperatures faciliten la eliminació de defectes cristal·lins i s'obtenen nanopartícules d'alta qualitat magnètica. El fet d'obtenir un elevat nivell de monodispersitat es deu a que altes temperatures la nucleació es un fet quasi instantani. Una avantatge és l'extraordinari control de les dimensions de les partícules (que pot arribar a ser de 1nm).

Una estratègia típica d'adaptació en aquesta síntesi és la d'utilitzar un parell de lligands amb afinitat d'unió diferents. Una afinitat d'unió forta afavoreix el creixement lent, mentre que una afinitat dèbil provoca un creixement ràpid. Mitjançant l'ajustament del percentatge de cada tipus de lligands podem regular les dimensions de les

nanopartícules. També s'afegeixen agents de reducció a les solucions de sals metàl·liques per millorar les propietats magnètiques de les nanopartícules obtingudes. Canviant les tensions interatòmiques (una esfera presenta més tensions internes per accedir al centre, que una barra), dels estabilitzants superficials podem controlar les dimensions de les nanopartícules de Cobalt de 2 a 11nm, i les partícules de Ni poden ser de 8 a 13nm. Les nanopartícules d'aliatges s'obtenen mitjançant l'ús de precursors organometàl·lics diferents en la mateixa reacció. En la figura 5, es mostra la síntesi de nanopartícules de níquel metàl·lic mitjançant descomposició tèrmica de complexos Ni-oleylamina, procés experimental usat en el treball.

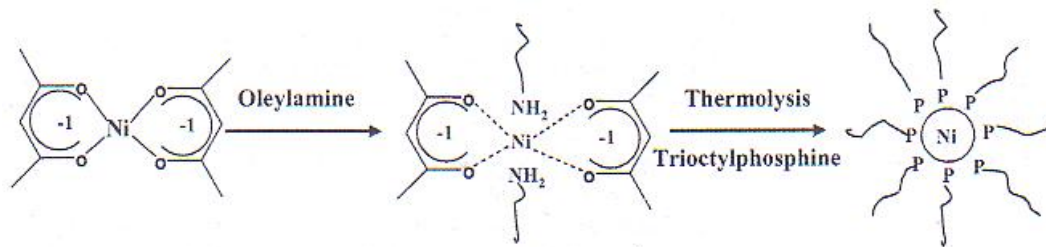


Figura 5. síntesi de nanopartícules de níquel metàl·lic mitjançant descomposició tèrmica de complexos Ni-oleylamina.

5.2.- Processat Sol-Gel.

Les aplicacions d'aquest procés van des de pel·lícules fines, articles de ceràmica o vidre molt compactes i complexes. Pols ceràmica a escala nanomètrica per a aplicacions dentals i biomèdiques, membranes ceràmiques per a filtració, etc. Aquest mètode tot i que té un ampli ventall d'aplicacions, no sintetitza partícules metàl·liques, per tant només en descriurem els fonaments del procés.

5.2.1.- Fonaments dels procés Sol-Gel.

El procés es pot caracteritzar pels passos següents:

- 1) Formació de solucions estables d'alcòxids o precursors de metalls solvents (Sol).

- 2) És solidifica mitjançant fred, resultat de la formació d'un òxid o alcohol (Gel), per una condensació o esterificació que fa augmentar dramàticament la viscositat de la solució.
- 3) Envellint el gel (synteresis), durant aquest procés la reacció de condensació continua fins que el gel es transforma en una massa sòlida, al mateix temps la contracció del gel, el solvent és expulsat i es formen els porus. En aquest pas és quan hi passa la maduració de Oswald i les transformacions de fase. El procés d'envel·liment pot durar set dies i és una etapa crítica per a la prevenció d'esquerdes.
- 4) Secament del gel, quan l'aigua i altres líquids volàtils s'eliminen del gel. Aquest procés és complicat degut als canvis fonamentals en l'estructura del gel.
- 5) Deshidratació i descomposició dels gels a altes temperatures ($T > 800^{\circ}\text{C}$). Els porus del gel es col·lapsen, i les restes orgàniques presents en l'estructura es volatilitzen. Aquest pas normalment es reserva per a la preparació de ceràmiques o vidres densos.

5.3.- Microembulsió.

5.3.1.- Fonaments de les Microemulsions.

És un mètode que es duu a terme a baixa temperatura, es pot utilitzar a nivell industrial però té la desavantatge important que les partícules són menys cristal·lines i més polidisperses degut a la baixa velocitat de nucleació així com a la baixa temperatura de reacció. Es tracta d'un mètode de dispersió termodinàmicament estable de dos líquids relativament immiscibles, estabilitzats mitjançant molècules surfactants.

Les estructures més utilitzades per a les síntesis de nanopartícules són micel·les inverses (aigua en oli) o normals (oli en aigua). Amb aquest mètode aconseguim elevades monodispersitats de dimensions de partícula de entre 2 i 100nm. Per tal de dur a terme la síntesi de nanopartícules metàl·liques podem utilitzar els mètodes següents: (Figura 6)

- Hidròlisis induïda per llum o calor.
- Reacció de desplaçament relacionada amb la barreja de dues solucions micel·les diferents
- Reducció de sal metàl·lica mitjançant una base orgànica o altres reactants.

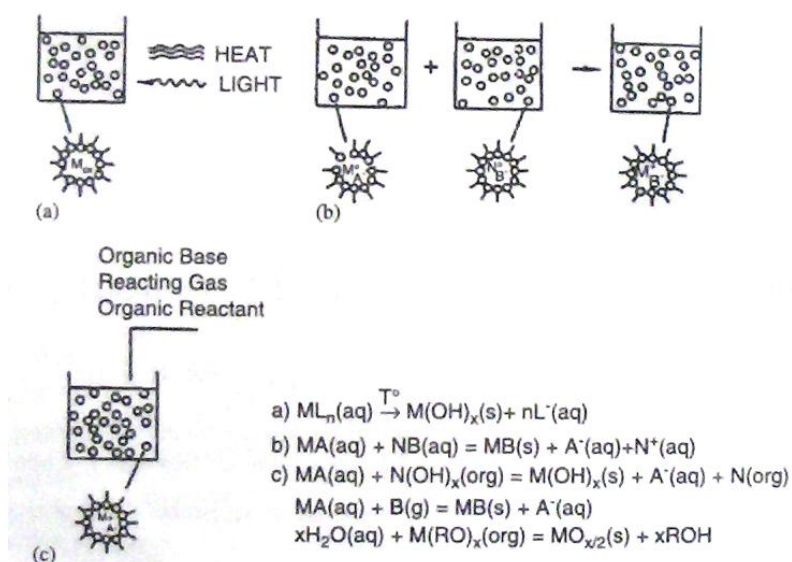


Figura 6. Descripció reaccions dels diferents mètodes de microembusió.

Micel·les normals formades en solucions aquoses poden usar-se per controlar el creixement de les partícules. En aquests casos les micel·les esfèriques actuen com a nucleadors en els creixements de les partícules. Un exemple de les seves aplicacions, és el recobriment amb òxid de silici que fa les partícules biocompatibles i així es poden utilitzar com a dispensadors de medicines concentrats o com a separadors cel·lulars. En la figura 7, es pot veure diferents estructures micel·lars.

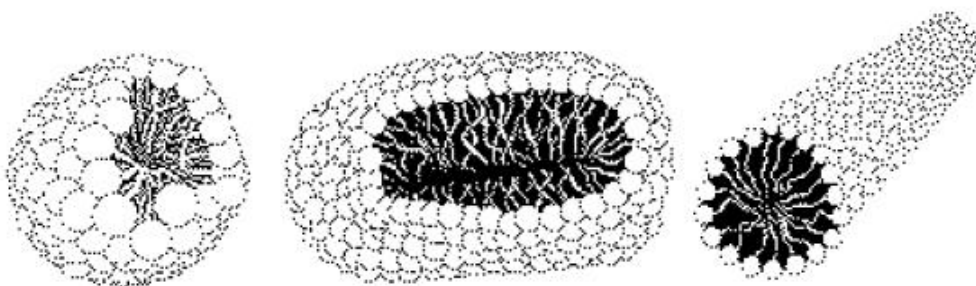


Figura 7. Representació d'una micel·la esfèrica, el·lipsoïdal i cilíndrica

5.3.2.- Síntesis de metalls per reducció.

Quan una solució de micel·les inverses conté sals metàl·liques dissoltes i se li afegeix una segona solució, també de micel·les inverses i amb agents reductors, els cations metàl·lics es poden reduir a estat metàl·lic. Aquestes reaccions tenen propòsits idèntics al de les reaccions per precipitació de les solucions aquoses. Tant mateix el nombre de metalls que es poden preparar per aquest mètode està limitat per la natura aquosa de les reaccions. Aquest mètode resulta interessant degut a les aplicacions enormes en el camp dels catalitzadors.

Els agents reductors han de ser estables en entorns aquosos i no reaccionar amb altres components del sistema de micel·les inverses, això exclou, per tant, tots els agents reductors no aquosos.

5.4.- Processament hidrotermal / solvotermal de nanopartícules.

Els solvents es poden portar a temperatures per sobre de les temperatures d'ebullició, mitjançant l'augment de la pressió com a resultat de la calor. Aquestes reaccions químiques sota aquestes condicions s'anomenen tractament solvotèrmics, i en el cas de l'aigua com a solvent, s'anomenen tractaments hidrotèrmics.

El punt crític per l'aigua és de 374°C i 218 atmosferes de pressió. Per sobre d'aquestes condicions l'aigua té un comportament supercrític. Els fluids supercrítics mostren característiques tant de gas com de fluid, en les interfases dels sòlids amb els fluids supercrítics redueix les tensions superficials, ja que els fluids supercrítics mostren viscositats elevades i més facilitat per dissoldre components químics. Els processos solvotèrmics requereixen solvents supercrítics. Simplement aquest mètode té l'avantatge d'augmentar la solubilitat i la reactivitat de les sals metàl·liques degut a les elevades temperatures i pressions, beneficiant-se de les característiques dels estats supercrítics.

Aquest mètode, però, no serveix per obtenir nanopartícules metàl·liques, si que obtenim però òxids.

5.5.- Resum dels diferents mètodes i elecció del més adequat.

¿Quin és el millor mètode de Síntesi Química, per obtenir les nanopartícules de níquel metàl·lic?

Un cop descrits tots els mètodes de síntesi realitzem un quadre comparatiu per tal de definir quin és el més adequat per obtenir les partícules de níquel metàl·lic. (Taula 1)

COPRECIPITACIÓ	Senzill, rendiment reacció alt, partícules amb elevat grau de cristal·linitat i monodispersitat, degut a les elevades temperatures de reacció.
SOL – GEL	S'usa per aconseguir pols ceràmica o de vidre molt compactada per a aplicacions ornamentals o mèdiques. No es poden obtenir nanopartícules metàl·liques.
MICROEMULSIÓ	Rendiment de la reacció baix (només reacciona un 50% del solvent en el millor dels casos). Es du a terme a baixa temperatura, resulta més econòmic a nivell industrial, però les nanopartícules que s'obtenen són menys cristal·lines i més polidisperses que en la Coprecipitació.
HIDRO / SOLVO - TERMAL	Els solvents es porten a condicions supercrítiques. Més complex. Augmenta la solubilitat dels i la reactivitat de les sals metàl·liques, degut a les altes temperatures i pressions. No serveix per obtenir nanopartícules metàl·liques.

Taula 1, comparativa diferents mètodes de síntesi química.

Així doncs definim com el mètode escollit, entre tots els de síntesi química, el de la Coprecipitació. En el nostre cas es tracta de Precipitació, ja que només fem precipitar un reactiu.

El pas següent és el de compara els diferents mètodes relatius a la Precipitació i escollir-ne un. (Taula 2)

Síntesi de metalls per solució aquosa	No resulta útil per a obtenir nanopartícules metàl·liques dels metalls de transició, ja que s'oxiden. Només es poden obtenir partícules metàl·liques dels metalls nobles com l'or o la plata.
---------------------------------------	---

Precipitació de metalls per reducció de solucions no aquoses	Aquest mètode està relacionat amb la reducció de sals metàl·liques, amb presència de dos tipus de lligands, forts i dèbils, a elevades temperatures. Obtenim nanopartícules amb dimensions molt reduïdes.
Precipitació de metalls per reducció electroquímica o assistida per radiació	Mètodes molt complexos i econòmicament molt costos.
Precipitació de metalls per descomposició de precursors metal·lorgànics.	És un mètode molt utilitzat per a obtenir partícules amb elevat nivell de cristal·linitat i homogeneïtat. S'utilitza a elevades temperatures i amb descomposició de precursors metal·lorgànics o bé la reducció de sals metàl·liques, en solvents amb elevats punts d'ebullició

Taula 2, comparativa diferents mètodes de precipitació.

Així doncs, en el treball realitzat utilitzem la precipitació de metalls per descomposició de precursors metal·lorgànics (amb un solvent no aquos).

5.6.- Descripció etapes de formació de nanopartícules mitjançant la Precipitació*.

¿Com es desenvolupa el procés de formació de nanopartícules?

Les reaccions de precipitació tendeixen a mostrar les característiques següents.

- Els productes de les reaccions de coprecipitació, generalment formen poca quantitat de solubles en condicions de supersaturació.
- Aquestes condicions indiquen que la nucleació, és un pas fonamental en el procés de la precipitació, i que d'aquest depèn la quantitat de nanopartícules que es formin.
- Un procés secundari, anomenat maduració de Oswald, i el procés d'aglomeració, afecten de forma dramàtica les dimensions, la morfologia, i les propietats del producte.

* La informació necessària per descriure les etapes de la formació de les nanopartícules, l'hem extret de la referència [9] descrita en la bibliografia.

- d) Les condicions de supersaturació són necessàries per induir la precipitació, durant una reacció química. Qualsevol condició de reacció, influencia propietats de la mostra final, condicions com el percentatge de reactant afegit, resulta rellevant el les dimensions de la partícula final, morfologia o distribució.

La Precipitació és pot induir de formes molt diverses, però les reaccions químiques, són de llarg, les més utilitzades per a la síntesi de nanopartícules. Normalment s'escullen perquè donen lloc a productes amb baixes solubilitats, i també perquè les solucions reaccionen ràpidament en condicions sobresaturades.

Tant mateix la precipitació induïda no garanteix que el producte final siguin nanopartícules ni tampoc que siguin monodisperses. Els processos de nucleació i creixement governen les dimensions de la partícula, així com la morfologia dels productes en les reaccions de precipitació. Quan comença la reacció, nombrosos cristalls petits comencen a prendre forma (nucleació), i tenen tendència a agregar-se ràpidament amb altres cristalls, per formar partícules més grans i més termodinàmicament estables (creixement).

Tot seguit intentarem descriure breument els processos bàsics per a entendre la reacció.

Nucleació.

La clau en qualsevol procés de precipitació està en el nivell de sobresaturació, que està relacionada amb les concentracions dels soluts en condicions de saturació i equilibri, i també amb la temperatura d'ebullició del solvent. Quan la nucleació comença, en una solució supersaturada, existeix un radi crític d'equilibri, les partícules que nucleïn amb un radi major que el crític continuaran creixent, i les que no es dissoldran. Així doncs combinant diferents variables trobem el percentatge en el qual es portarà a terme una nucleació homogènia, en condicions estacionaries, que és l'objectiu a aconseguir.

Creixement.

El procés de creixement pot ser limitat per difusió o be per la reacció, però experimentalment s'ha constatat que la majoria de les reaccions que es duen a terme durant la precipitació estan limitades per la difusió. El gradient de concentració i la

temperatura resulten factors predominants per determinar el tipus de creixement, el mecanisme és com si fos un nou material que prové la superfície de la partícula, mitjançant transferències de massa a llarga distància.

Maduració de Oswald.

És el fenomen en el qual les petites partícules són consumides per altres de més grans, al llarg del procés de creixement. Sabem que la solubilitat de les partícules augmenta en funció de la disminució en les dimensions de les partícules, per tant per produir nanopartícules, el procés de nucleació ha de ser relativament ràpid mentre que el procés de creixement és mantingui relativament lent. La formació de partícules amb unes dimensions limitades i disperses, requereix que la nucleació de totes les partícules sigui espontània i sense la subseqüent nucleació de partícules més petites.

Finalització del creixement.

Degut als principis termodinàmics que afavoreixen a augmentar al màxim el percentatge superfície/volum, l'aglomeració de partícules petites precipitades de les solucions resulta quasi impossible, en absència d'estabilitzants. Hi ha dues aproximacions per a l'estabilització de les nanopartícules

- a) La repulsió "histèrica" entre partícules, causada pels surfactants, polímers o altres agents orgànics vinculats a superfície de les nanopartícules.
- b) Repulsions electrostàtiques (van der Waals), resultant de la diferència de càrregues a les superfícies.

El primer tipus és més comú, segurament perquè està relacionada amb l'estabilitat química de les nanopartícules.

5.7.- Factors importants en el control de la reacció de formació de les nanopartícules*.

¿Quins són els factors decisius el procés de formació de nanopartícules?

* Per tal de descriure les etapes de la formació de les nanopartícules, s'ha utilitzat la referència [9], descrita en la bibliografia.

Els factors bàsics en el control del procés de formació de les nanopartícules són els següents:

Temps de reacció.

El temps de reacció resulta fonamental en el resultat final, ja que està relacionat amb l'energia aportada a la reacció. Com més temps duri la reacció, més energia tindrà aquesta i per tant més avançarà la reacció.

Solvent.

Del solvent depèn per una banda l'energia d'activació necessària per iniciar la reacció. El solvent forma un enllaç amb el reactiu, i en depenent del solvent aquest serà més o menys fort, i per tant la reacció necessitarà més energia per iniciar-se. Per altre banda la temperatura a la que es porta a terme la reacció és la temperatura d'ebullició del solvent ($T_{\text{Reacció}} = T_{\text{Ebullició solvent}}$).

Surfactant.

Els surfactants (o lligands superficials) atorguen escuts orgànics estabilitzants, que graduen la solubilitat de la nanopartícula al mateix temps que prevé l'oxidació en els límits superficials i les segregacions. Serveixen per reduir les tensions superficials entre interfases polars i no-polars, estan formats per un "cap", polar (hidrofílic), i una "cua", no-polar (hidrofòbic). Els surfactants separen els compostos metal·lics, mitjançant la distància de les "cues" de les micelles, determinem la distància de separació entre partícules, i aquesta varia segons el tipus de surfactants. Les partícules ferromagnètiques grans han d'estabilitzar-se mitjançant tensions, per tal de prevenir-los de l'aglomeració deguda a les fortes interaccions magnètiques.

Agent reductor.

En el cas de les partícules de níquel, resulta fonamental l'ús d'agents reductors per tal de reduir el níquel fins a fer-lo metàl·lic ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$). Això s'aconsegueix degut a que l'agent reductor aporta electrons a la reacció. També s'utilitza per augmentar el rendiment de la reacció, ja que ajuda al procediment òptim de la reacció.

6.- SECCIÓ EXPERIMENTAL.

¿Quin és el procediment experimental utilitzat per obtenir les mostres?

Per tal d'obtenir les mostres repetim el procés descrit a continuació, el nombre de vegades que trobem necessaris.

Les mostres que no serveixin per a l'anàlisi es guarden per tal de poder estudiar-se en estudis futurs en un portamostres amb tots els experiments realitzats.

Els residus sobrants al final de cada experiment es guarden en envasos específics, que es tractaran de forma especial degut a l'elevada toxicitat del productes utilitzats per desenvolupar la reacció.

6.1.- Obtenció mostres.

- a) L'objectiu inicial és el de pesar 0,25634 g (que equival a un milimol), del precursor organometàl·lic acetilacetonat de níquel (II), mitjançant una balança electrònica de precisió. Cal tenir en compte que el marge d'error acceptat és del 1%. (Figura 8)



Figura 8. Esquerra, balança electrònica utilitzada. Dreta, detall de l'aspecte del precursor utilitzat.

- b) Pipetegem 7.67mL del solvent, mitjançant una pipeta electrònica, i ho fem dins del matràs de tres boques. També hi podem afegir altres reactius en funció de l'experiment (agents reductors, surfactants, aigua, etc.). (Figura 9)

Figura 9. Esquerra, pipeta electrònica utilitzada. Dreta, detall barreja interior matràs.



- c) Un cop tenim tots els reactius dins el matràs de tres boques ho col·loquem sobre la manta tèrmica, connectem l'agitador al motor i el posem dins de la boca central. A la boca lateral esquerra bombollegem suaument argó per tal d'anar expulsant lentament l'oxigen contingut en la solució durant 5 minuts, i evitar la formació d'òxid. Mentrestant a la boca lateral dreta hi posarem un circuit refrigerant (condensador) d'aigua de l'aixeta. (Figura 10)



Figura 10. Esquerra i dreta, muntatge experimental.

- d) Un cop ja s'ha evacuat l'oxigen sobrant, tapem la boca lateral esquerra i posicionem el flux d'argó en el condensador de la boca lateral dreta. Acte seguit posarem el controlador de la manta tèrmica a la posició 7. Després procedirem ha engegar l'agitador (que té la funció de uniformar la reacció), col·locat en la boca central (Figura 10), i esperem fins que apreciem un estat d'ebullició en l'interior del matràs (gotes condensades). La temperatura arriba i es manté al voltant de la temperatura d'ebullició del solvent. Contarem el temps de reacció des del moment que observem ebullició en la cambra del matràs. Al llarg del procés observem canvis en el color de la solució, degut a la formació de les nanopartícules. (Figura 11).



Figura 11, seqüència (d'esquerre a dreta) del canvi de color per la formació de les nanopartícules.

e) Un cop ha transcorregut el temps d'escalfament, desconnectem l'agitador i apaguem la manta tèrmica. També elevarem el matràs per tal que es refredi el més ràpid possible.

f) En el moment que la solució es troba a temperatura ambient s'hi afegeix un raig d'etanol al matràs per tal que precipiti millor, ja que la mostra sovint queda dipositada en les parets.

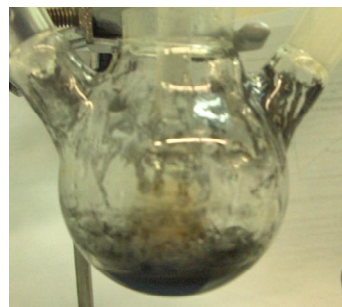


Figura 12. Detall de la mostra dipositada en les parets del matràs.

g) Es guarda la solució en tubs (depenent de la quantitat de mostra que tinguem utilitzarem més o menys tubs), barrejats en proporció 1:1, amb etanol, i els centrifuguem durant 10 minuts a 4790 r.p.m.(Figura 13, esquerra) Repetim el procés fins que no quedi solvent (el líquid sigui totalment incolor).Tot seguit assequem els tubs a la làmpada de raigs infraroigs (Figura 13, dreta), i destapem el tub per tal que l'etanol sobrant s'evapori.



Figura 13. Esquerra, aparell centrifugador. Dreta, làmpada d'IR.

h) Finalment procedirem a pesar la mostra en la balança electrònica i sobre paper de plata que depreciarem en el còmput global del pes de la mostra. Això ho fem per tal d'ampliar les dades en l'anàlisi de les mostres. Després tornarem a introduir la mostra en el tub d'assaig. (Figura 14)

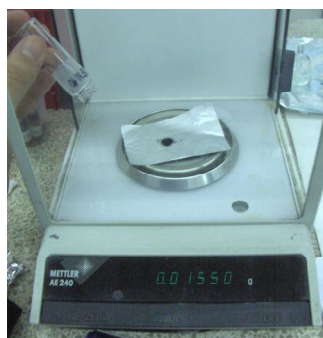


Figura 14. Detall medició pes mostra.

6.2.- Descripció aparells utilitzats per a l'anàlisi de mostres*.

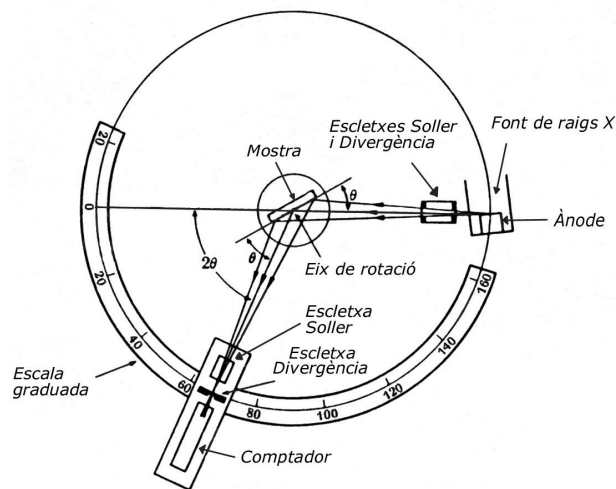
¿Quines tècniques utilitzem per caracteritzar les mostres obtingudes?

6.2.1.- Difracció de raigs X.

El difractòmetre de pols.

En general, un difractòmetre de pols està compost per les següents parts (Figura 15), descrites a continuació:

Figura 15. Representació esquemàtica d'un difractòmetre de raigs X.



A continuació es descriuen breument cadascuna de les parts:

- a) *El tub*, és el generador dels raigs X. Està compost per: una font d'electrons, un accelerador d'alt voltatge, el metall que rebrà l'impacte (per exemple Cu) i un circuit refrigerant que elimina l'excés d'escalfor generat al metall.

El metall es manté al potencial de terra i fa en aquest cas d'ànode; per la seva part, el catòde es manté a un potencial molt negatiu, de manera que es pot arribar a treballar entre 30 i 50 kV. Segons el tipus de font d'electrons utilitzat es pot parlar de tubs de filament o de tubs de gas. Els primers són força més usuals; es sol fer servir un filament de tungstè que s'escalfa fins a produir els electrons. Com a conseqüència del xoc dels electrons produïts amb els àtoms del metall s'emeten més electrons, deixant un cert nombre de forats en les capes electròniques internes. Aquests forats són immediatament ocupats per electrons de les capes externes i s'allibera un excés

* La informació necessària per descriure les tècniques utilitzades per a caracteritzar les mostres, l'hem extret de la referència [15] descrita en la bibliografia.

d'energia en forma de raigs X, que segons la seva longitud d'ona es designen per $K\alpha$, $K\beta$, etc.

b) El *monocromador* o filtre, té com a finalitat fer que la radiació sigui el més monocromàtica possible. Pot permetre, per exemple, eliminar en bona part la radiació $K\beta$ del Cu sense afectar en gran mesura a $K\alpha$.

c) El tub emet radiacions en totes direccions. L'*escletxa Soller d'entrada* ens permet obtenir únicament radiació paral·lela. Aquest fet s'aconsegueix perquè aquestes escletxes estan conformades per una sèrie de plaques fines metàl·liques molt properes les unes a les altres, que es disposen paral·leles al pla del cercle del difractòmetre.

d) Les *escletxes de Soller de divergència* són en general dues, en forma rectangular i es situen al davant i al darrere de les escletxes Soller. La seva missió és la de fer que els raigs X divergeixin poc, amb un angle que pot variar entre $(1/30)^\circ$ i 4° .

e) La *mostra* en general és plana i es munta a sobre d'un portaobjectes de dimensions determinades.

f) Les *escletxes Soller de sortida* tenen finalitats semblants a les d'entrada (obtenir radiació paral·lela), rebent la radiació provinent de la mostra.

g) Les *escletxes de detecció* receptores fan convergir els raigs X provinents de les escletxes Soller i la seva amplada determina la intensitat que arriba al detector.

h) Hi ha diferents tipus de *detectors*: de gas, Geiger, de centelleig i semiconductors. Els comptadors es calibren de tal forma que mesuren el n° de comptes per segon que reben, de manera que les mesures d'intensitat són relatives a cada tipus d'aparell.

Tant la sortida dels raigs X del tub, com la mostra amb el detector han d'estar en el cercle de focalització. El detector, que ha de seguir la radiació difractada mentre la mostra va girant a una velocitat ω , ha de girar a una velocitat 2ω . Així, si la mostra gira un angle θ , els raigs difractats s'hauran desviat 2θ de la direcció de sortida inicial. És

per això que la geometria de Bragg-Brentano també es coneix amb el nom de “ θ - 2θ scan”.

D'aquesta manera el detector, sincronitzat amb la mostra, fa un escombrat angular a una velocitat que es regula definint el salt angular entre posicions successives i utilitzant un temps de detecció constant en cada pas angular i s'obté un gràfic del nombre de comptes per segon (cps) en funció de l'angle girat 2θ . Sovint, però, no ens interessa el valor absolut de la intensitat dels pics i es donen valors relatius d'intensitat, assignant el valor 100 al pic més intens i calculant la fracció d'intensitat corresponent a la resta dels pics.

Anàlisi de la microestructura amb la tècnica dels raigs X.

Identificació de les fases de la mostra.

Quan els raigs X incideixen sobre una mostra en pols composta per diferents fases, cadascuna d'aquestes fases origina un difractograma característic, amb pics en posicions determinades. Les intensitats relatives d'aquests pics depenen de les concentracions de les diferents fases en la mostra. La identificació es duu a terme utilitzant el programa informàtic MAUD[®]. Aquest programa interpreta les dades obtingudes pel difractograma de raigs X, mitjançant una sèrie de dades que s'han d'introduir, com per exemple les fases que haurien d'estar presents i els paràmetres de xarxa que tenen les fases. D'aquesta manera el programa va realitzant aproximacions, fins a arribar a interpretar amb un elevat grau d'exactitud tota la informació aportada per les dades del difractòmetre de raigs X. Aquest programa té una àmplia base de dades amb tota la informació necessària per interpretar les dades. (Figura 16, exemple difractograma obtingut pel MAUD[®])

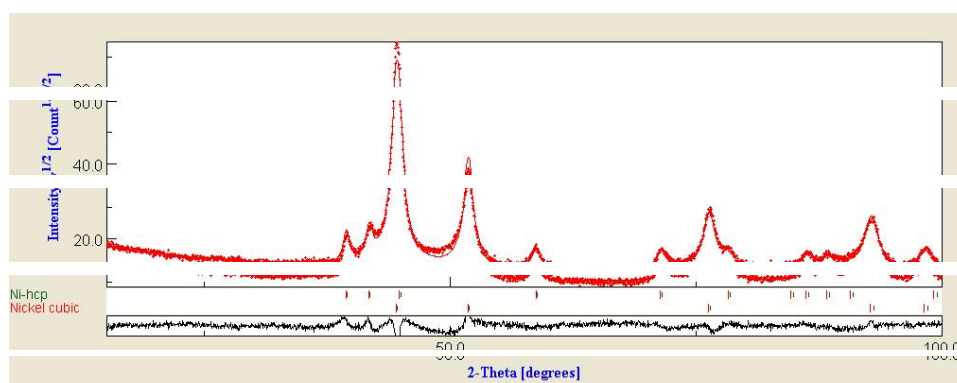


Figura 16, exemple difractòmetre interpretat pel MAUD[®]. És pot observar l'anàlisi que n'obté d'una mostra amb dues fases presents. El gràfic inferior, mostra la divergència entre els resultats teòrics (introduïts per nosaltres), i els pràctics (dades extretes de DRX).

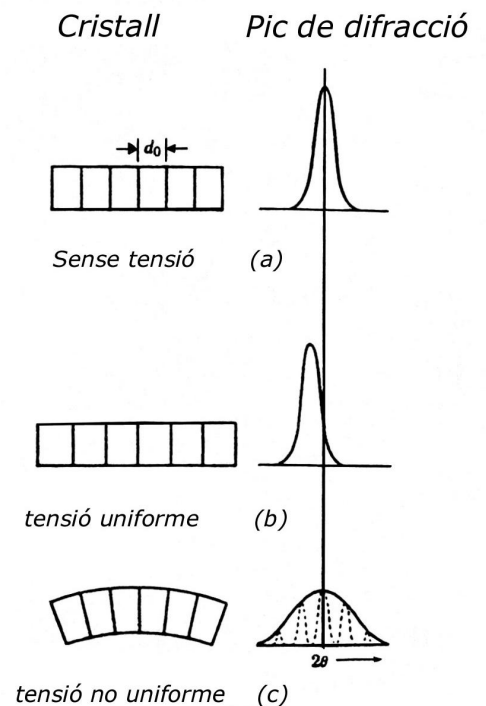
Mitjançant el MAUD[®], també podem obtenir la grandària dels cristallets, ja que amb les interpolacions, ajusta els pics de difracció, i en calcula els paràmetres.

Ajust dels pics de difracció: grandària i microdeformacions dels cristallets

En la deducció de la Llei de Bragg, s'assumeixen certes condicions d'idealitat: cristall perfecte i feix incident perfectament col·limat i monocromàtic. Aquestes condicions no es donen realment mai. En realitat, un cristall no és perfecte; sovint els grans es troben dividits en una sèrie de trossos desorientats lleugerament els uns dels altres, degut a la presència de defectes a la xarxa, que es troben en qualsevol material en major o menor quantitat. A cadascun d'aquests trossos se l'anomena cristallet. A més, els raigs X no són perfectament paral·lels: una petita part convergeixen o divergeixen. Aquest fet és de gran importància, ja que ens permet determinar la grandària del cristallet, que és la grandària mínima d'una partícula que difracta coherentment.

Durant els tractaments tèrmics no només es produeixen variacions en la grandària dels cristallets sinó que també hi pot haver canvis en les tensions existents en el material. Aquestes tensions originen deformacions en les partícules i cristallets. Cal distingir entre les macrodeformacions, que afecten a tot el cristall, i les microdeformacions, que són aquelles deformacions originades en un material per les quals els grans es veuen influenciats pels seus veïns, per exemple, les dislocacions. Tant la grandària dels cristallets com les microdeformacions es poden deduir a partir de l'amplada dels pics de difracció. En l'amplada dels pics de difracció també hi ha una contribució instrumental. Per tal d'obtenir valors correctes de la grandària de cristallet cal separar les contribucions degudes als diferents factors.

Es pot entendre qualitativament que les microdeformacions contribueixen a l'amplada dels pics, mentre que les macrodeformacions només produeixen un desplaçament dels pics. A la figura 17



es mostren esquemes d'un cristall sense tensions (a),

Figura 17. Efecte de les tensions en la posició i amplada dels pics de difracció.

d'un cristall al qual se li ha aplicat una tensió uniforme (b) i un cristall al qual se li ha aplicat una tensió no uniforme (c). En el cas (b) s'observa una macrodeformació del cristall, la qual es tradueix en un augment en el paràmetre de cel·la, que fa que el pic es desplaci cap a angles més baixos. En el cas (c) tenim una microdeformació dels grans, que fa que aquests es doblin sobre sí mateixos. Amb això, el paràmetre de xarxa varia dins de cada cristallet. Podem imaginar que cada gra està compost per un cert nombre de petites regions en les quals el paràmetre varia respecte al de les regions veïnes. Com a resultat tindríem un seguit de pics de difracció aguts (un per cada petita regió) i molt propers entre sí que, superposats, donarien lloc a un pic més ample, tal i com s'observa experimentalment.

6.2.2.- Microscòpia electrònica de transmissió (TEM).

El microscopi electrònic de transmissió (TEM transmission electron microscope) permet la observació, sobre una superfície fluorescent, de la imatge formada pels electrons que travessen una capa molt prima del material estudiat, i són difractats per aquest.

El microscopi està estructurat al llarg d'una columna mantinguda a un buit força elevat ($\sim 10^{-10}$ torr) a través de la qual viatgen cap a la mostra els electrons emesos per efecte termoiònic des d'un filament i accelerats per un potencial d'entre 25 i 500 keV. Les lents que utilitza el microscopi, que desvien els feixos d'electrons de manera anàloga a com són desviats els raigs de llum en un microscopi òptic (lent focalitzadora del feix, objectiu, lent intermitja, lent projectora), les constitueixen uns imants que fan canviar les trajectòries dels electrons igual com el canvi de l'índex de refracció entre l'aire i el vidre fa canviar la trajectòria dels raigs de llum en el microscopi òptic. A la figura 19 es representa esquemàticament un microscopi electrònic de transmissió.

Els electrons són difractats pel material, que pot ser caracteritzat per una determinada funció de transmissió $f(x,y)$. De fet, podem considerar que la part posterior del material està format per un conjunt de fonts puntuals distribuïdes en un pla que emeten ones planes en el sentit de Huyghens. La interferència d'aquestes ones planes produeix un patró de difracció en el pla focal posterior de la lent objectiu. Aquest patró de difracció pot ser descrit en bona aproximació per la difracció de Fraunhofer a causa de les dimensions relatives de les lents i la longitud d'ona dels electrons així com del fet

que els feixos d'electrons difractats són paraxials perquè segons la llei de Bragg, els angles en els quals els electrons són difractats per un cristall són molt petits perquè també ho és λ ($\sim 0.04\text{\AA}$ a 100 kV). Per tant, es complirà $F(u,v)$ és la transformada de Fourier de $f(x,y)$, $F(u,v)=\mathcal{F}\{f(x,y)\}$, això és, que el patró de difracció és la transformada de Fourier de $f(x,y)$. Al seu torn, el patró de difracció en el pla focal actua com a font d'ones esfèriques que interfereixen altra vegada donant lloc a $\psi(x,y)=\mathcal{F}\{F(u,v)\}$, la transformada de Fourier de $F(u,v)$ que és una imatge augmentada de la funció de transmissió de la mostra $f(x,y)$ (Figura 18).

Per tal que es pugui donar la difracció dels electrons cal que el gruix de la mostra sigui molt petit ja que si és massa gruixuda el feix d'electrons és absorbit pel material. Cal, doncs, aprimar les mostres fins que tinguin un gruix d'uns pocs nanòmetres. Això es pot aconseguir mitjançant la tècnica del bombardeig amb ions.

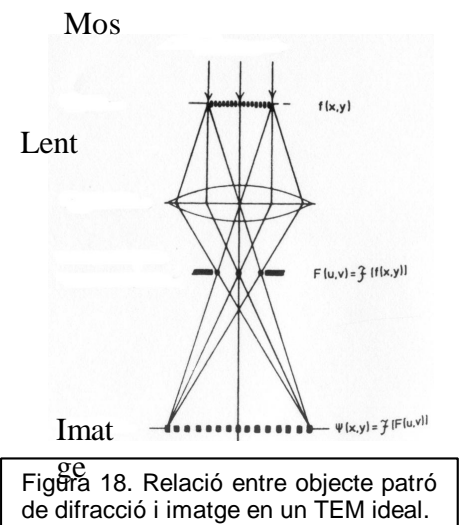


Figura 18. Relació entre objecte patró de difracció i imatge en un TEM ideal.

7.2.3.- Magnetòmetre VSM.

El magnetòmetre VSM (Vibrational Sample Magnetometer), de manera similar a l'SQUID, és un dispositiu capaç de mesurar la magnetització de la mostra en funció d'un camp magnètic extern. Es tracta d'un mètode clàssic d'inducció magnètica que aprofita la llei de Faraday; aquesta llei estableix que les variacions de flux magnètic ($d\Phi/dt$) a través de la superfície que tanca un circuit elèctric, creen una diferència de potencial (ΔV), que genera un corrent que s'oposa a la variació del flux. $\Delta V = d\Phi/dt$.

En el VSM, la mostra es situa entre dues bobines sota l'acció d'un camp magnètic, la mostra es fa vibrar paral·lelament al camp a una freqüència d'uns 80Hz, i es mesura la diferència d'inducció entre una regió amb mostra i sense mostra. (Figura 19)

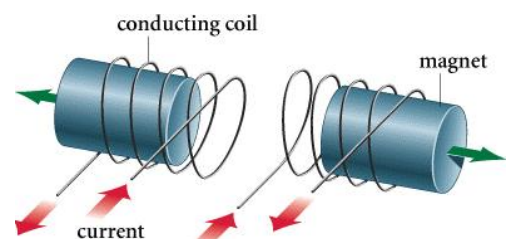


Figura 19 Imatge descriptiva funcionament magnetòmetre VSM.

7.- RESULTATS I DISCUSSIÓ.

¿Quins resultats experimentals s'han obtingut?

El primer pas és l'anàlisi de la taula experimental extraient tota la informació possible.

7.1.- Taula experimental. (Taula 3)

Mostra	Solvent [^]	Temps ^a (min.)	Temp. ^b (°C)	OIOH*	OINH ₂ *	A.R. ♦*	H ₂ O*	Pes (mg.)	Observacions
BFNi01	b.e. ^c	60	298	-----	-----	-----	-----	4	poca quant., DRX ^g
BFNi02	b.e.	60	298	1	-----	-----	-----		poca quant., no serveix per a DRX
BFNi03	b.e.	60	298	-----	1	-----	-----	7	DRX ^h / METAR ⁱ
BFNi04	b.e.	60	298	0,1	-----	-----	-----	3,5	DRX / METAR
BFNi05	b.e.	60	298	-----	0,1	-----	-----	2	poca quant., no serveix per a DRX
BFNi06	b.e.	60	298	1	-----	-----	5,5		poca quant., no serveix per a DRX
BFNi07	b.e.	60	298	-----	1	-----	5,5		poca quant., no serveix per a DRX
BFNi08	b.e.	60	298	0,1	0,1	-----	-----		poca quant., no serveix per a DRX
BFNi09	b.e.	60	298	0,5	-----	1	-----	8	DRX
BFNi17	b.e.	60	298	0,1	-----	1	-----		poca quant., no serveix per a DRX
BFNi11	b.e.	60	298	-----	0,1	1	-----	16,5	DRX
BFNi12	b.e.	60	298	-----	1	1	-----	31,5	DRX
BFNi13	b.e.	60	298	-----	0	1	-----	6,9	DRX [*]
BFNi14	b.e.	15	298	-----	0,5	1	-----	X	no està en estat sòlid, DRX
BFNi15	b.e.	30	298	-----	0,5	1	-----	22,6	DRX
BFNi16	b.e.	45	298	-----	0,5	1	-----	22	DRX
BFNi10	b.e.	60	298	-----	0,5	1	-----	25,6	DRX / METAR / VSM ^j
BFNi18	octa. ^d	15	195	-----	0,5	1	-----	22,3	no està en estat sòlid, DRX
BFNi19	octa.	30	195	-----	0,5	1	-----	26,8	DRX / VSM
BFNi20	octa.	50	195	-----	0,5	1	-----	21	DRX
BFNi21	octa.	90	195	-----	0,5	1	-----	23,7	DRX
BFNi22	f.e. ^e	15	260	-----	0,5	1	-----	25,6	no està en estat sòlid, DRX
BFNi23	f.e.	30	260	-----	0,5	1	-----	83	DRX
BFNi24	f.e.	50	260	-----	0,5	1	-----	63	quant., No compactades, DRX
BFNi25	f.e.	90	260	-----	0,5	1	-----	21	quant., No compactades, DRX
BFNi26	dec. ^f	15	231	-----	0,5	1	-----	37	no està en estat sòlid, DRX
BFNi27	dec.	30	231	-----	0,5	1	-----	26	DRX
BFNi28	dec.	50	231	-----	0,5	1	-----	27	DRX
BFNi29	dec.	90	231	-----	0,5	1	-----	24,8	DRX

* Concentracions quantificades en milimols.

[^] La quantitat de solvent sempre és de 7,67mL

^a Temps de reacció.

^b Temperatura d'ebullició de cada solvent.

^c b.e.: benzil èter.

^d octa. : octanol.

♦ L'agent reductor utilitzat en tots els experiments és el Hexadecandiol, el qual és orgànic i soluble en els solvents.

NOTA: La mostra BFNi10 s'ha intercanviat per la BFNi17.

^e f.e.: fenil èter.

^f dec. : decanol.

^g DRX : El difractòmetre de raigs x, no és útil.

^h DRX : El difractòmetre de raigs x, és útil.

ⁱ METAR: s'ha realitzat l'anàlisi visual mitjançant el TEM.

^j VSM: s'ha realitzat l'anàlisi magnètic mitjançant el VSM.

Taula 3. Taula amb els resultats i observacions de tots els experiments realitzats

La dinàmica de la reacció és la següent:



El precursor organometàl·lic és Ni(acac)_2 . Al augmentar la temperatura, el Ni es separa de la resta i en queda el Ni^{+2} . Al seguir amb la reacció, finalment obtenim el níquel metàl·lic Ni^0 .

Els agents que ajuden a dirigir i a augmentar el rendiment de la reacció són: els surfactants que aïllen les partícules que van nucleant al mateix temps que eviten que s'ajuntin entre elles, i els agents reductors que ajuden a reduir la mostra, per tal d'evitar que es formi òxid, al aportar electrons per reduir el níquel.

7.2.- Dinàmica experimental.

¿Com hem procedit per aconseguir els resultats desitjats?

Un cop descrita la simbologia de la taula i la dinàmica de la reacció, podem seguir amb l'anàlisi. El procés experimental s'ha dividit en dues etapes: recerca de les condicions ideals i alteració dels factors decisius.

7.2.1.- Primera etapa.

La primera va de la mostra BFNi01 a la BFNi13. En aquesta etapa s'ha experimentat amb diferents surfactants en diferents concentracions, com agents de reducció i aigua, per tal de buscar quina era la combinació de concentracions dels soluts que oferia millors resultats en control de la nucleació i el creixement, a més d'un rendiment òptim.

Un cop tenim les mostres, el següent pas a seguir és el de passar les mostres que ens ho permetin (cal que hi hagi un mínim de mostra per tal que els resultats siguin fiables), per l'aparell de difractòmetre de raigs x i obtenir les dades necessàries per l'anàlisi.

Tot seguit mostrem els difractòmetres obtinguts mitjançant la interpretació del programa MAUD[®] de les dades aconseguides de l'anàlisi en el difractòmetre de raigs x de les mostres de la primera fase. No s'han pogut analitzar totes les mostres ja que han d'acomplir uns requeriments mínims (quantitat de mostra).

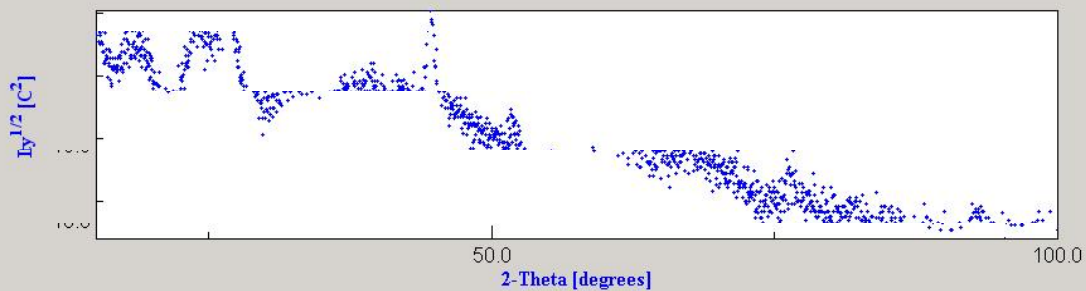


Figura 20. Diffractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi01.

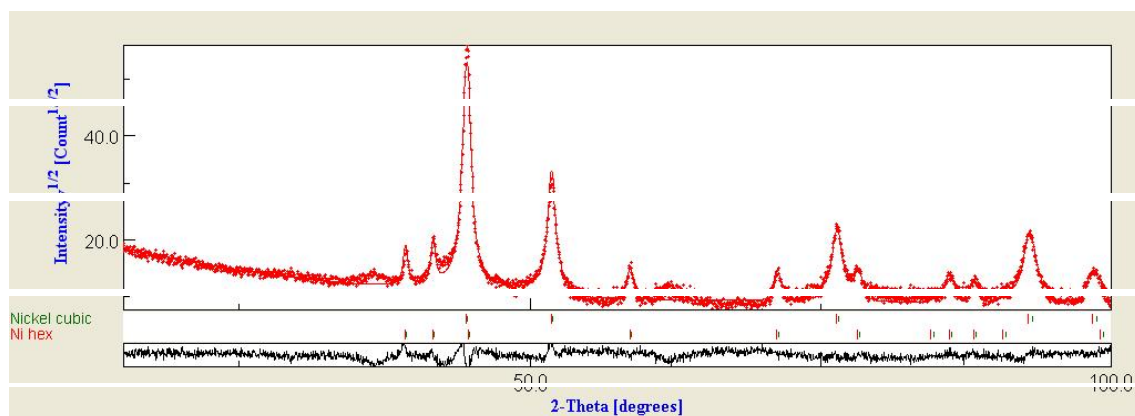


Figura 21. Diffractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi03.

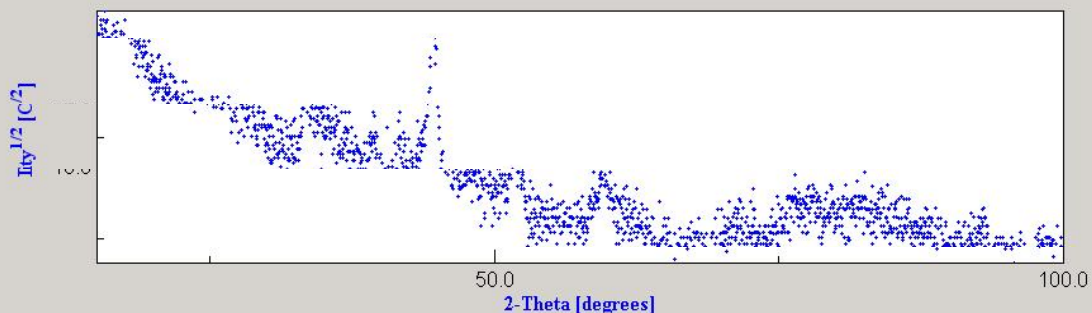


Figura 22. Diffractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi04.

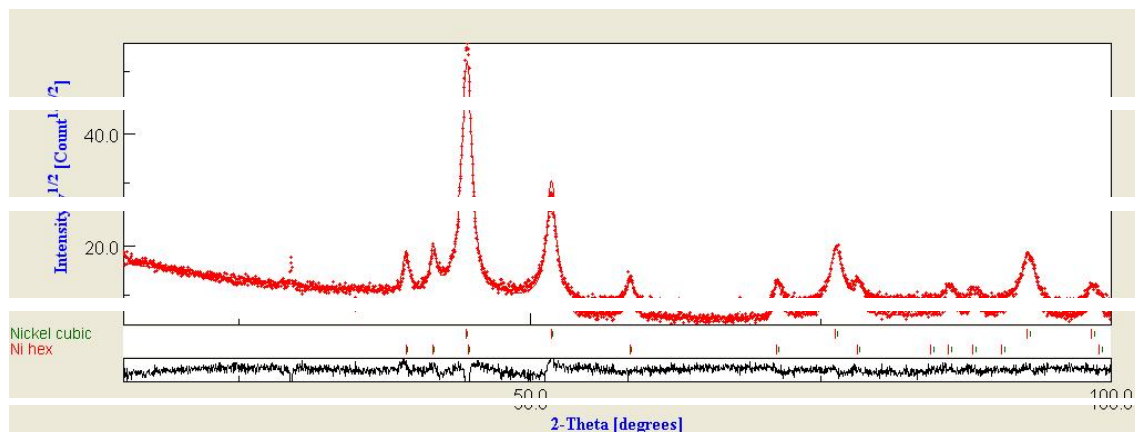


Figura 23. Diffractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi09.

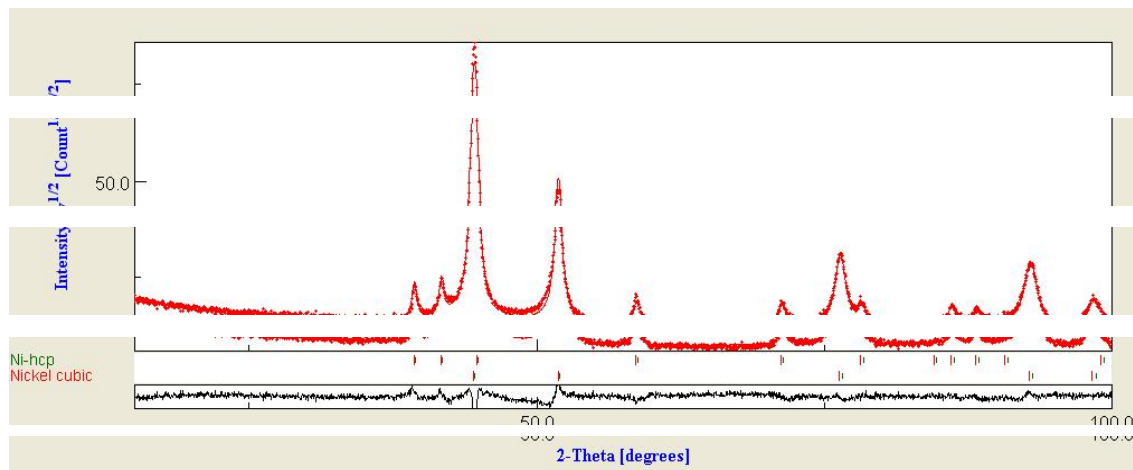


Figura 24. Difractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi11.

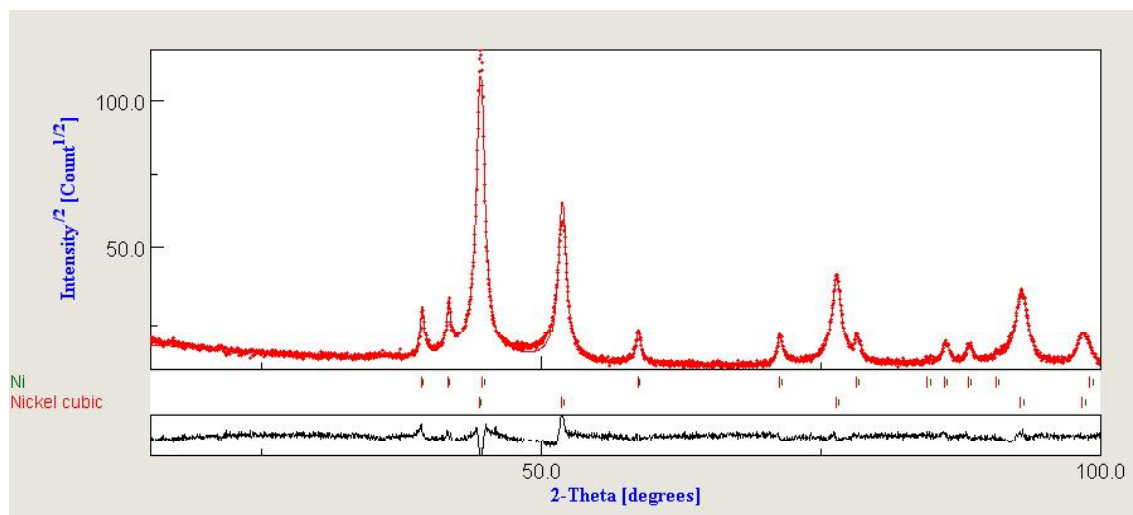


Figura 25. Difractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi12.

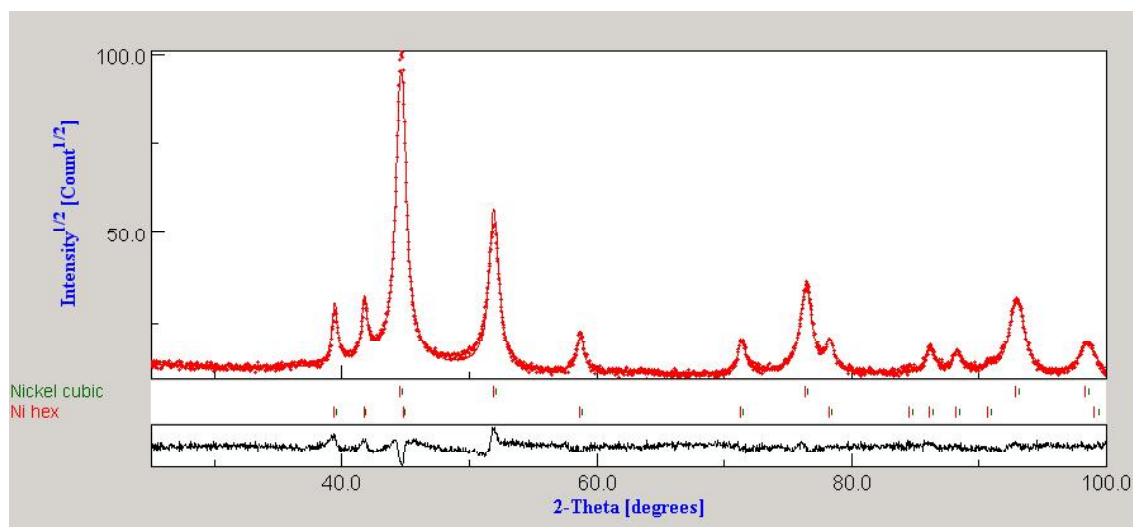
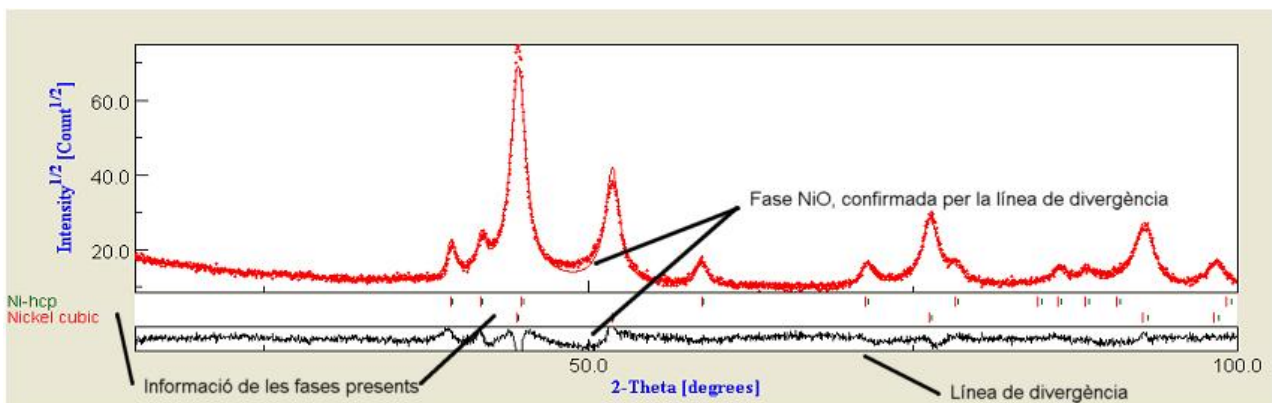


Figura 26. Difractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi13.

En primer lloc descriurem la fisonomia dels gràfics obtinguts mitjançant el programa MAUD® de les dades facilitades pel difractòmetre de raigs X.

Veiem el perfil de difracció sobre una línia vermella que mostra el perfil teòric, i sobre d'aquesta els punts que marquen el perfil pràctic. Sota el perfil tenim marcats els pics que corresponen a cada fase. En la part inferior observem una gràfica de color negre, la qual ens mostra com varien els valors teòrics dels pràctics.

Aquest fet es deu a que rebutgem la fase NiO (òxid de níquel) en l'anàlisi informàtic del MAUD, ja que aquesta afecta de forma molt moderada el perfil i la morfologia de les mostres. Es pot observar sobretot, en la divergència entre perfil teòric i pràctic (línia negra), el qual es troba en les "panxes" a l'esquerra dels pics més pronunciats. (Figura



27)

Figura 27. Difractòmetre obtingut pel MAUD® amb la descripció de les dades aportades.

Pel que fa als resultats, a primer cop d'ull, observem que les mostres BFNi01 i BFNi04 són defectuoses degut a la quantitat insuficient de mostra per realitzar l'anàlisi (Figura 20 i 22). Així doncs, trobem el mínim necessari per poder realitzar l'anàlisi RXD, que és de no menys de 5-6 mg de mostra. D'altra banda, si la quantitat de mostra és inferior a 10 mg. el difractograma no és prou aproximat, com mostra la línia de divergència de les mostres BFNi03 i BFNi09 (Figura 21 i 23). També observem que les mostres tenen dues fases presents Ni_{FCC} i Ni_{HCP} , fet que ens interessa i per tant, intentarem establir les condicions òptimes per aprofundir-ne l'estudi.

El pas següent és estudiar les característiques de les mostres detingudament, aprofitant les dades que ens faciliten els anàlisis RXD. (Taula 4)

Mostra	Ni _{HCP}					Ni _{FCC}			
	Dx ^a (nm)	Ex ^b	a ^c (nm)	c ^d (nm)	% ^e	Dx (nm)	Ex	a (nm)	%
BFNi03	29	0,0004	0,2646	0,4333	28,17	19	0,0008	0,3525	71,83
BFNi09	23	0,0015	0,2649	0,4338	29,80	15	0,0002	0,3531	70,20
BFNi10	18	0,0027	0,2644	0,4335	25,30	12	0,0001	0,3532	74,70
BFNi11	26	0,0003	0,2648	0,4337	21,20	21	0,0013	0,3530	78,80
BFNi12	36	0,0002	0,2647	0,4335	20,00	22	0,0012	0,3529	80,00
BFNi13	30	0,0004	0,2649	0,4338	26,75	21	0,0017	0,3531	73,25

Taula 4. Resultats obtinguts de les mostres de la primera etapa experimental mitjançant el MAUD®.

Per tal de completar l'anàlisi de les mostres d'aquesta primera etapa, cal complementar la informació amb fotografies obtingudes mitjançant el TEM. (Figura 28 i 29)

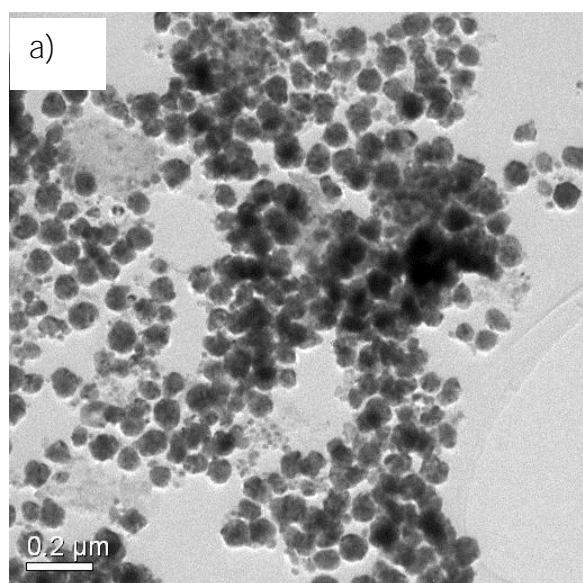


Figura 28.
a) i b). Imatges obtingudes mitjançant el TEM, per tal d'entendre la morfologia de la mostra BFNi03, usant oleylamina com a surfactant.

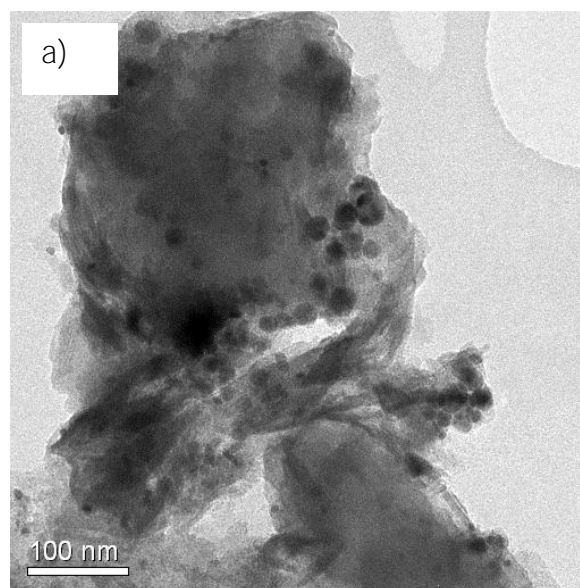
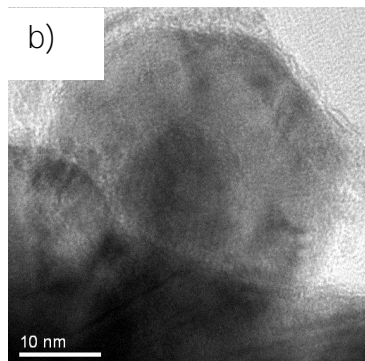
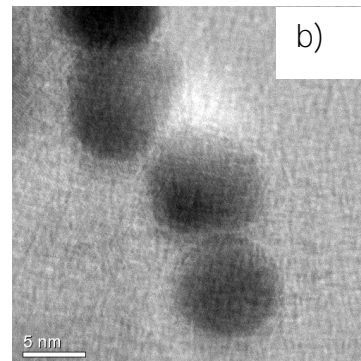


Figura 29.
a) i b). Imatges obtingudes mitjançant el TEM, per tal d'entendre la morfologia de la mostra BFNi04, usant àcid oleic com a surfactant.



^a Dx, és la mitjana de les dimensions de les partícules. Es considera que cada nanopartícula és un monocristall, amb els plans orientats iguals.

^b Ex, són les microtensions del cristall.

^{c,d} Són els paràmetres de la cel·la.

^e És el percentatge de fase present a la mostra.

També resulta interessant obtenir un gràfic comparatiu del rendiment en funció de les Dimensions de cada partícula per aprofundir en l'anàlisi i la recerca de les condicions òptimes de la reacció. (Taula 5 i figura 30)

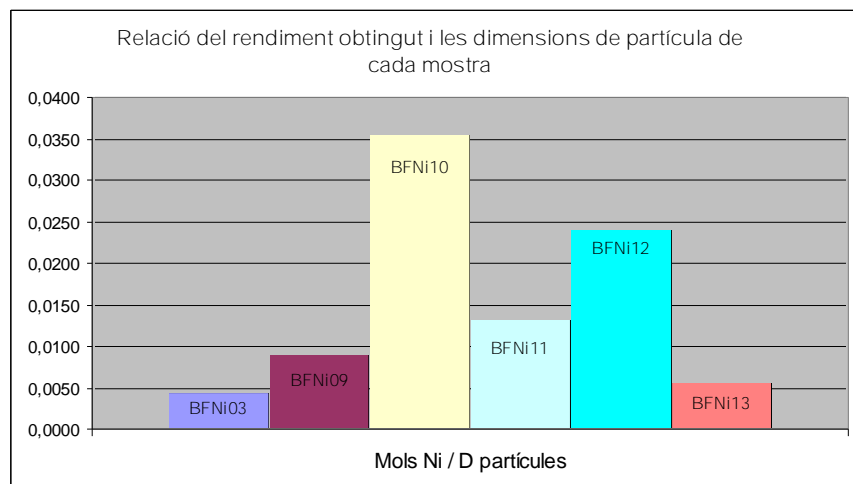


Figura 30. Gràfic amb la informació extreta de la taula 3.

Mostra	Mols Ni finals	Dx FCC	Mols/ Dx
BFNi03	0,0851	19,3300	0,0044
BFNi09	0,1362	15,1500	0,0090
BFNi11	0,2810	21,0000	0,0134
BFNi12	0,5365	22,1800	0,0242
BFNi13	0,1175	20,6000	0,0057
BFNi10	0,4275	12,0000	0,0356

Taula 5. Per realitzar aquesta taula hem utilitzat les dades RXD, i hem buscat la relació entre els mols de Ni obtinguts al final de la reacció en funció de les dimensions de les partícules obtingudes de la fase Ni_{FCC} , ja que és la estable. Ens interessa el màxim de mols obtinguts i el mínim de dimensions. Per tant el coeficient Mols/Dx, màxim.

Analitzant les dades proporcionades per l'anàlisi de RXD, les imatges del TEM i el gràfic de la figura 31, podem extreure el següent:

- La mostra BFNi10 és la que ens dona els millors resultats fins ara, les dimensions de partícules més petites i el rendiment de la reacció major (Figura 30). La mostra BFNi09 ens dona uns resultats molt bons pel que fa a dimensions de les partícules i percentatge de fase Ni_{HCP} , però es queda enrere pel que fa al rendiment.
- Sembla que utilitzant àcid olèic (OIOH), obtenim partícules més petites, menys homogènies (polidisperses), però més definides (més forma esfèrica). (Figura 29)
- Utilitzant com a surfactant oleylamina (OINH_2) tenim partícules més grans, però també més homogènies (Figura 28). Al mateix temps, augmenta el rendiment de la reacció de forma significativa, fet imprescindible per a poder realitzar l'anàlisi de Raigs X el més exacte possible. (Figura 30)

- Observem que l'agent reductor també ajuda en el rendiment de la reacció, sobretot combinat amb el surfactant OINH₂. Com constatem en la quantitat de mostra que en resulta de la seva combinació. (Taula 3)

Finalment establim les condicions ideals per al rendiment òptim de la reacció; com les de la mostra BFNi10 que són 0,5 milimol de OINH₂, com a surfactant i 1 milimol d'agent reductor, juntament amb 1 milimol del precursor organometàl·lic Ni(acac)₂.

7.2.2.- Segona etapa.

En la Segona etapa de la mostra BFNi14 a la BFNi29, un cop trobades les condicions que millors expectatives mostraven, s'ha prosseguit a canviar els solvents així com els temps de reacció. Aquestes són variables crítiques en el procés de nucleació i creixement, juntament amb la concentració dels soluts.

Així doncs s'opta per establir quatre blocs, cada un amb un solvent diferent, que varia en funció de la temperatura de la reacció, i amb els temps de 15, 30, 50 i 90 minuts, per cada bloc (Nota; per al primer bloc els temps de reacció són 15, 30, 45 i 60 minuts respectivament).

Un cop realitzats els experiments, s'envien les mostres a analitzar mitjançant el difractòmetre de raigs x i després, s'analitzen les dades mitjançant el MAUD[®] obtenint els gràfics següents:

Bloc 1.

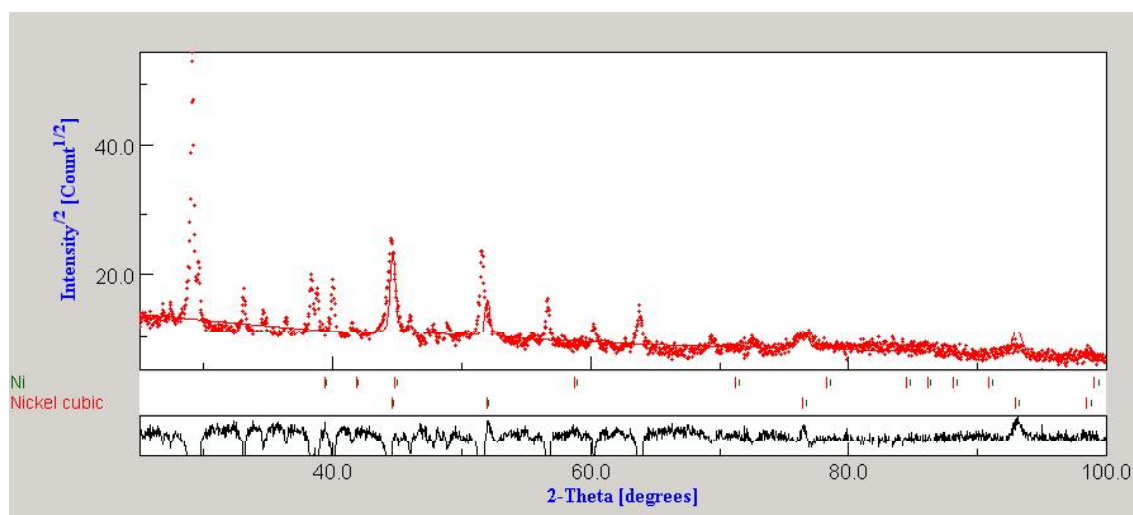


Figura 31. Difractograma obtingut pel MAUD[®] amb les dades de DRX, de la mostra BFNi14.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL
PFE, Enginyeria de Materials. Faura López de Haro, Bernat.

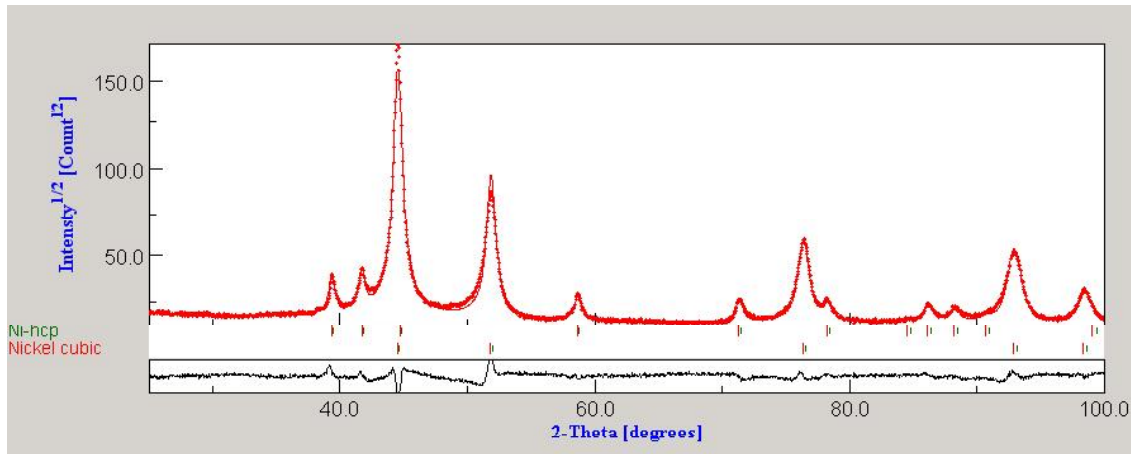


Figura 32. Difractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi15.

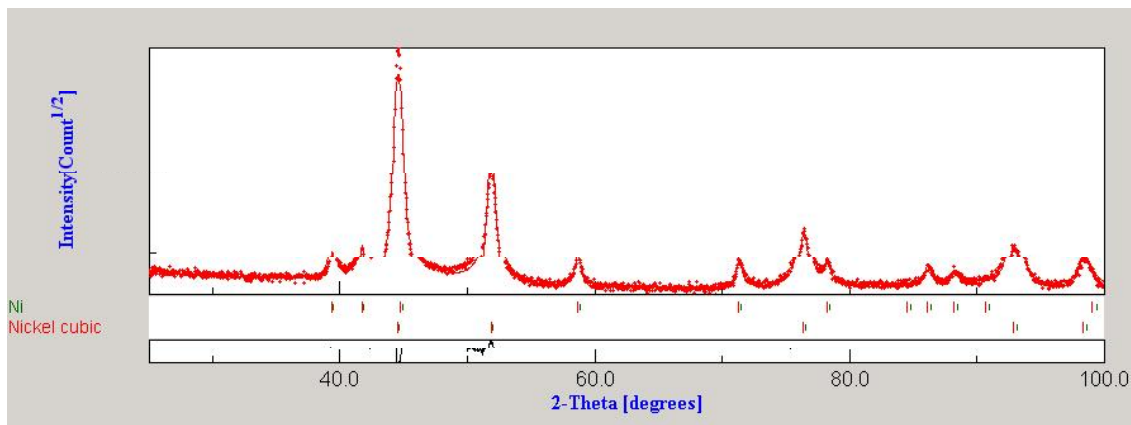


Figura 33. Difractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi16.

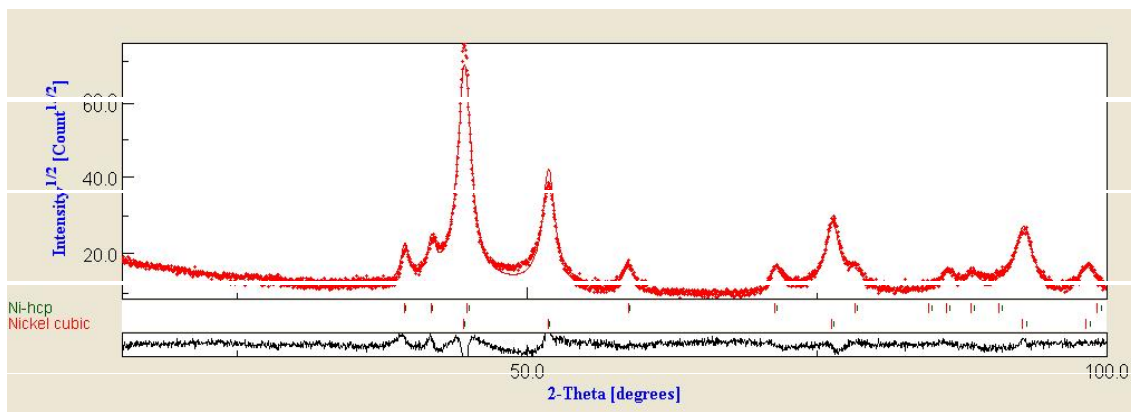


Figura 34. Difractograma obtingut pel MAUD® amb les dades de DRX, de la mostra BFNi10.

Podem fer un primer anàlisi del difractogrames del primer bloc destacant el següent:

- La mostra BFNi14 és defectuosa (Figura 31) degut a que la mostra no es trobava en estat totalment sòlid. Possiblement, perquè el temps de reacció no és suficient per a obtenir nanopartícules ben definides. Per aquest motiu i per

optimitzar el temps d'anàlisi, deixarem de banda les mostres amb un temps de reacció menor a 30 min.

- En l'anàlisi de la mostra BFNi10 destaca l'eixamplament dels pics i les "panxes" que s'han format (Figura 34). Això pot ser causat per les microtensions produïdes per l'oxidació més pronunciada que han experimentat les partícules.

Bloc 2.

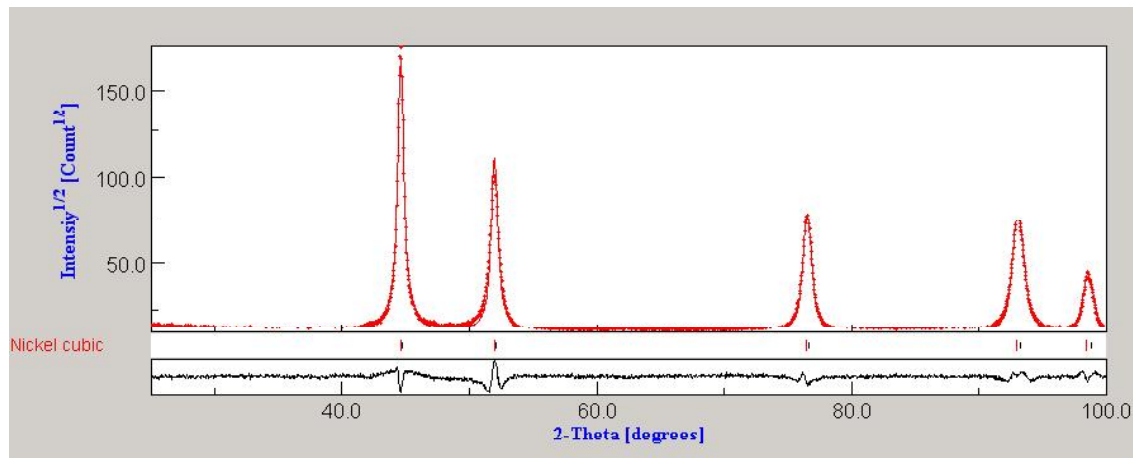


Figura 35. Difractograma obtingut pel MAUD[®] amb les dades de DRX, de la mostra BFNi19, i representativa del segon bloc.

D'aquest bloc se'n destaca l'absència de fase Ni_{HCP}, que més endavant ja analitzarem.

Bloc 3.

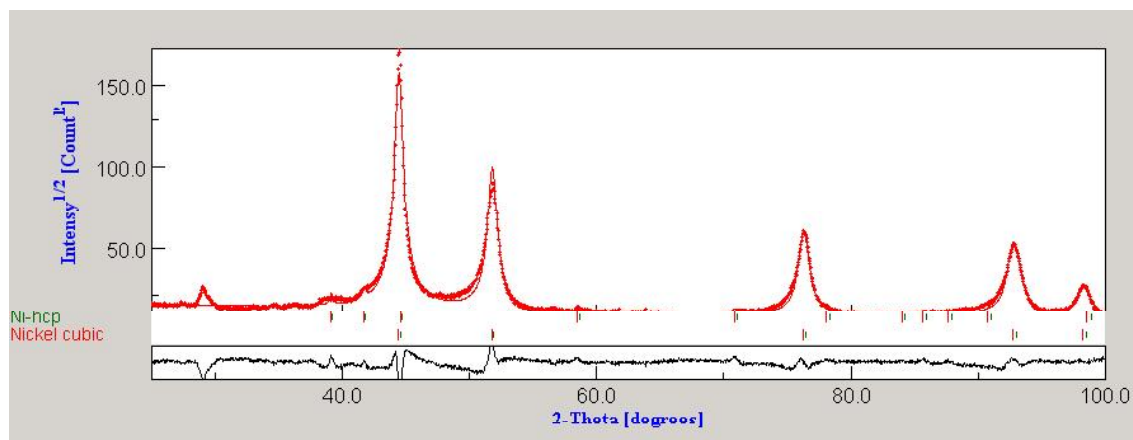


Figura 36. Difractograma obtingut pel MAUD[®] amb les dades de DRX de la mostra BFNi23.

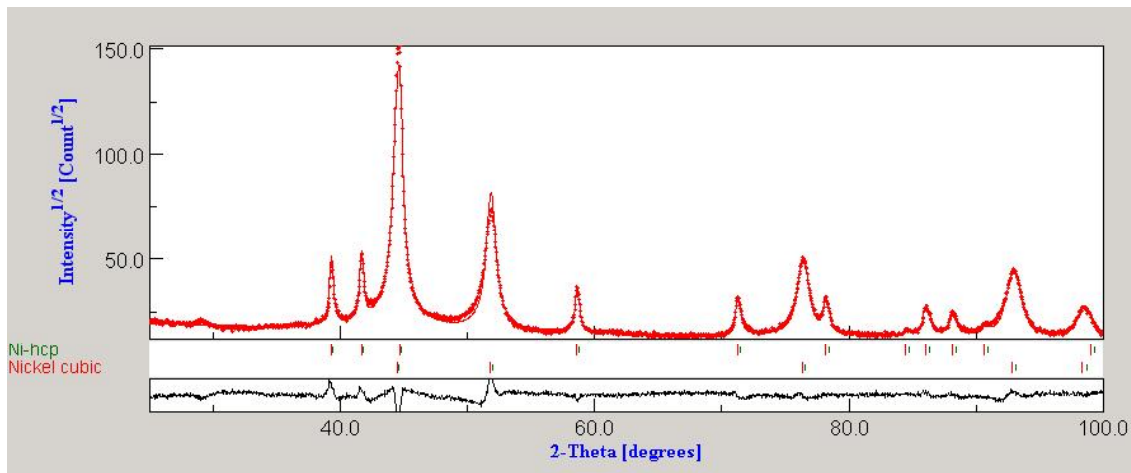


Figura 37. Difractograma obtingut pel MAUD[®] amb les dades de DRX de la mostra BFNi24.

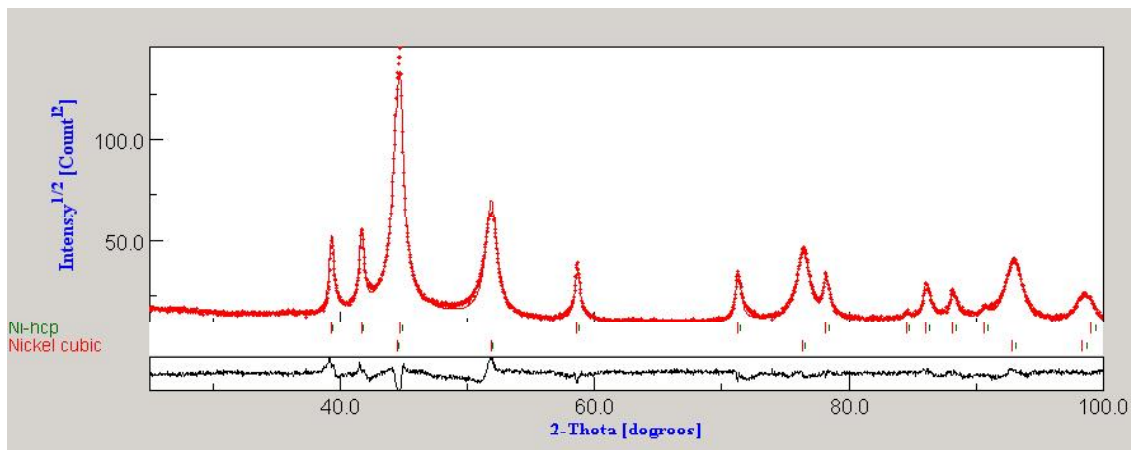


Figura 38. Difractograma obtingut pel MAUD[®] amb les dades de DRX de la mostra BFNi25.

Bloc 4.

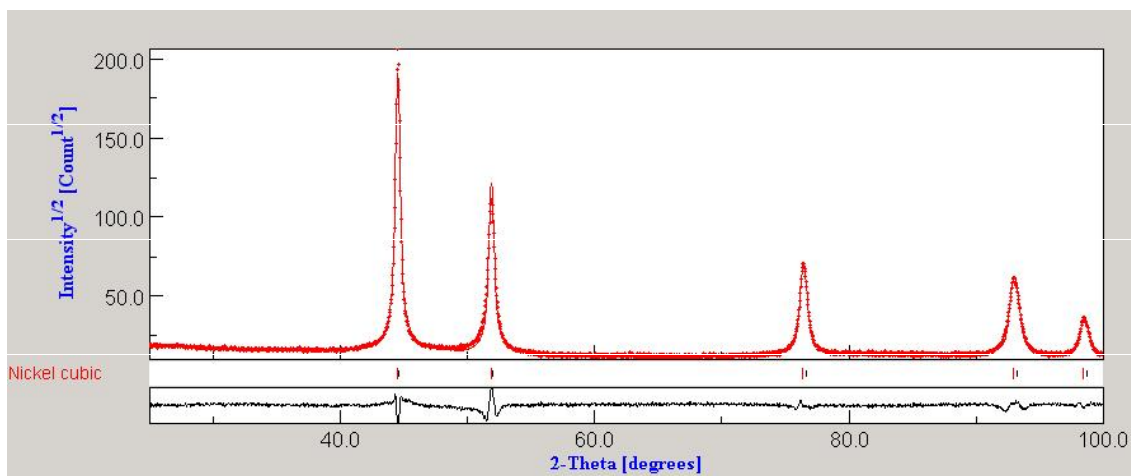


Figura 39. Difractograma obtingut pel MAUD[®] amb les dades de DRX de la mostra BFNi27 i representativa del segon bloc.

A primer cop d'ull destaquen dos aspectes. Un és que les mostres amb un temps de reacció de 15 minuts no són útils per a l'anàlisi per RXD, possiblement perquè les partícules no tenen el temps de reacció suficient per definir-se.

L'altre aspecte és que els resultats del segon i quart bloc evidencien que només hi ha fase Ni_{FCC} . Sabem que les dimensions de nucleació del primer cristall són decisives en l'estructura cristal·lina de les partícules, i que la temperatura de reacció influeix el radi crític de nucleació per a la fase Ni_{HCP} . Per tant les característiques del solvent anul·len la fase Ni_{HCP} . Més endavant estudiarem aquest aspecte detingudament.

Seguidament exposem els resultats obtinguts pel MAUD®. (Taula 6)

		HCP					FCC			
	Mostra	Dx	Ex	a	c	%	Dx	Ex	a	%
Bloc 1	BFNi15	26	0,0003	0,2647	0,4336	20,0	22	0,0014	0,3530	80,0
	BFNi16	34	0,0002	0,2648	0,4336	20,0	21	0,0015	0,3530	80,0
	BFNi10	18	0,0027	0,2644	0,4335	25,3	12	0,0001	0,3532	74,7
Bloc 2	BFNi19					0,0	44	0,0017	0,3528	100,0
	BFNi20					0,0	48	0,0017	0,3524	100,0
	BFNi21					0,0	42	0,0013	0,3525	100,0
Bloc 3	BFNi23	2	0,0305	0,2598	0,4156	2,0	22	0,0016	0,3533	98,0
	BFNi24	48	0,0000	0,2648	0,4335	34,4	20	0,0015	0,3528	65,6
	BFNi25	39	0,0000	0,2647	0,4336	35,4	18	0,0016	0,3528	64,6
Bloc 4	BFNi27					0,0	59	0,0013	0,3527	100,0
	BFNi28					0,0	48	0,0011	0,3526	100,0
	BFNi29					0,0	47	0,0013	0,3529	100,0

Taula 6. Resultats obtinguts de les mostres de la segona etapa experimental mitjançant el MAUD®.

Per tal d'aclarir conceptes tornem a exposar les dades experimentals. (Taula 7)

Mostra	Solvent	Temps (min)	Temp. (°C)	OIOH	OINH ₂	A.R.	H ₂ O	Pes (mg.)	Observacions
BFNi15	b.e.	30	298	-----	0,5	1	-----	22,6	DRX
BFNi16	b.e.	45	298	-----	0,5	1	-----	22	DRX
BFNi10	b.e.	60	298	-----	0,5	1	-----	25,6	DRX / METAR / VSM ^j
BFNi19	octa.	30	195	-----	0,5	1	-----	26,8	DRX / VSM
BFNi20	octa.	50	195	-----	0,5	1	-----	21	DRX
BFNi21	octa.	90	195	-----	0,5	1	-----	23,7	DRX
BFNi23	f.e.	30	260	-----	0,5	1	-----	83	DRX
BFNi24	f.e.	50	260	-----	0,5	1	-----	63	quant. DRX
BFNi25	f.e.	90	260	-----	0,5	1	-----	21	quant. DRX
BFNi27	dec.	30	231	-----	0,5	1	-----	26	DRX
BFNi28	dec.	50	231	-----	0,5	1	-----	27	DRX
BFNi29	dec.	90	231	-----	0,5	1	-----	24,8	DRX

Taula 7. Resultats experimentals de les mostres de la segona etapa experimental.

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL
PFE, Enginyeria de Materials. Faura López de Haro, Bernat.

Per tal d'entendre millor les dades de la taula 5 i 6, realitzem els gràfics següents:

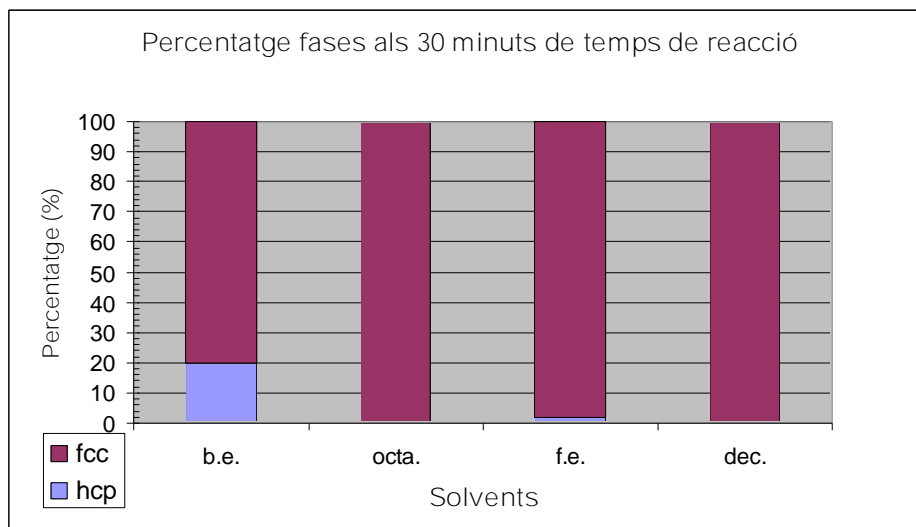


Figura 40.
Gràfic que mostra
els percentatges de
fase utilitzant
diferents solvents,
per a 30 min de
temps de reacció.

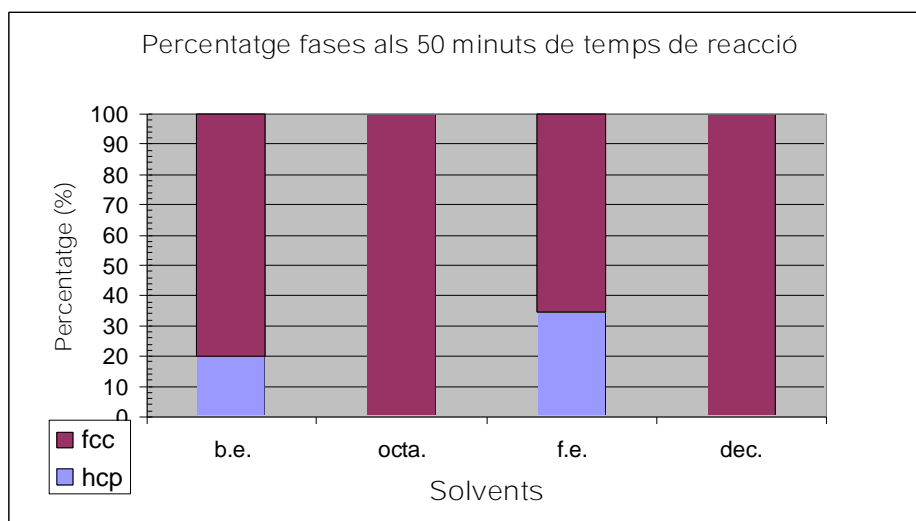


Figura 41.
Gràfic que mostra
els percentatges de
fase utilitzant
diferents solvents,
per a 50 min de
temps de reacció.
NOTA; per al solvent
b.e., el temps de
reacció ha estat de
45 minuts.

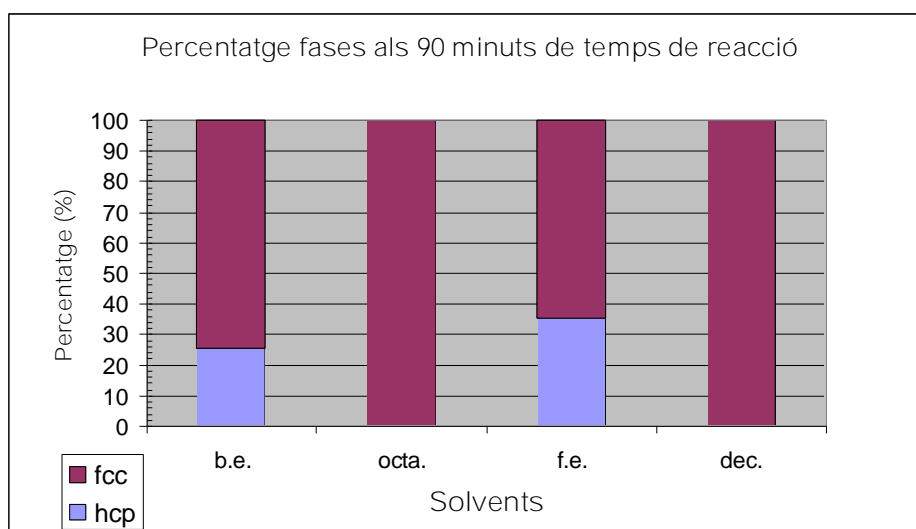


Figura 42.
Gràfic que mostra
els percentatges de
fase utilitzant
diferents solvents,
per a 90 min de
temps de reacció.
NOTA; per al solvent
b.e., el temps de
reacció ha estat de
60 minuts.

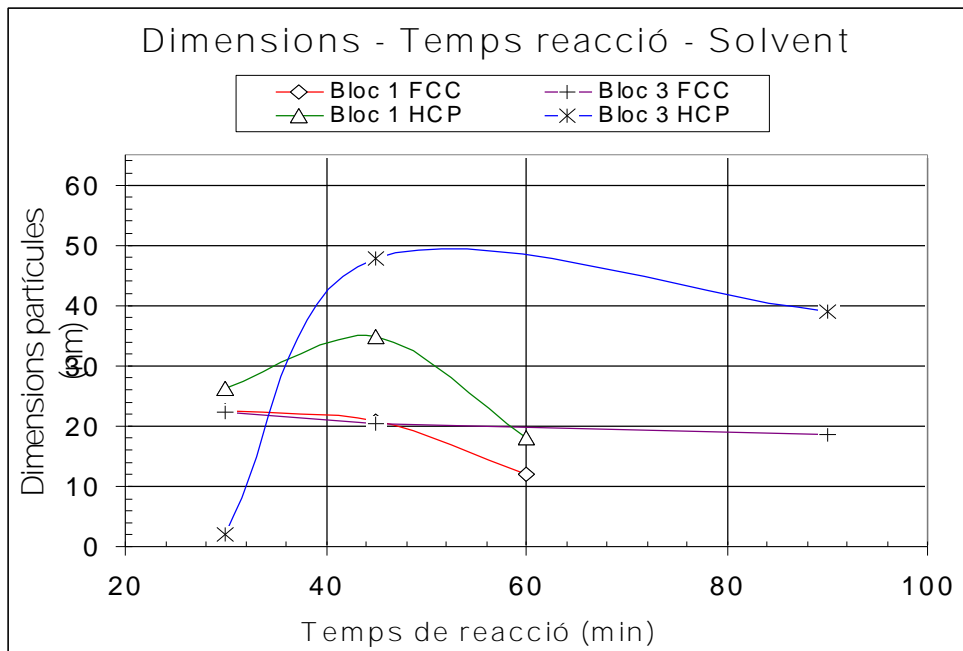


Figura 43. Gràfic que mostra la relació entre les dimensions de les partícules (de les dues fases), en funció del temps de reacció i del tipus de solvent (el bloc 1, b.e. el bloc 3, f.e.)

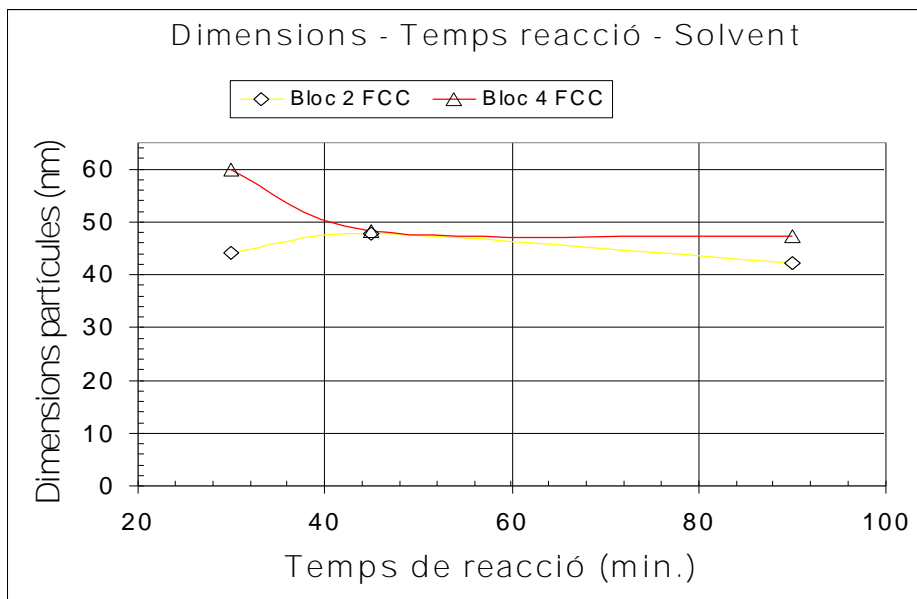


Figura 44. Gràfic que mostra la relació entre les dimensions de les partícules (d'una sola fase), en funció del temps de reacció i del tipus de solvent (el bloc 2, octa., el bloc 4, dec.)

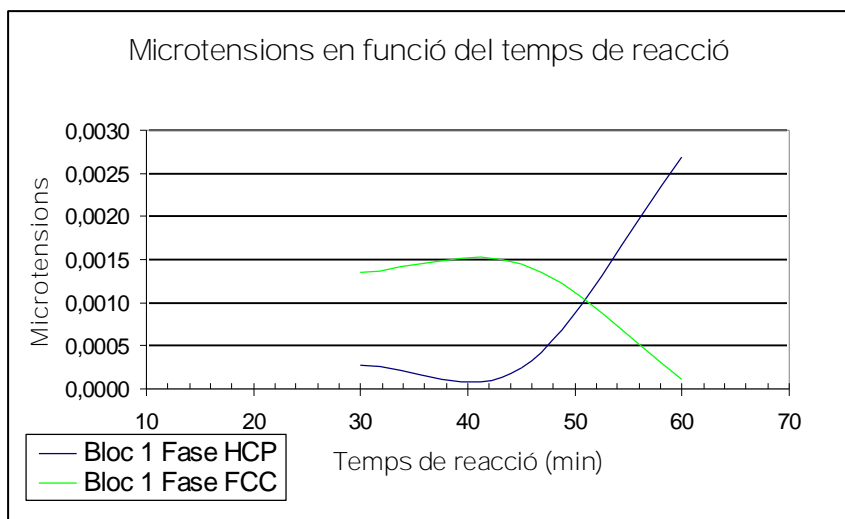


Figura 45. Gràfic comparatiu de les microtensions en les fases del primer bloc en funció del temps de reacció.

De l'anàlisi dels gràfics anteriors podem realitzar les observacions preliminars següents:

- Mitjançant les figures 40, 41 i 42, observem els percentatges obtinguts de les fases Ni_{FCC} i Ni_{HCP} , en funció del solvent utilitzat i del temps de reacció. Un cop passats 30 minuts, veiem que el solvent del tercer bloc (fenil èter) dona un percentatge de fase Ni_{HCP} major que el solvent del primer bloc (benzil èter). Això pot ser degut al retardament del procés de nucleació i creixement, així com també degut a la temperatura de reacció menor, la qual a priori, afavoreix la fase metastable. Resulta evident la desaparició de la fase Ni_{HCP} en les mostres en què s'ha utilitzat octanol (bloc 2) i decanol (bloc 4). Per tal d'aclarir aquest aspecte, més endavant, realitzarem un estudi de les diferències entre els solvents.
- Comparant la figura 43 amb la 44, resulta evident que el procés de transformació de la fase metastable (hcp) a la estable (fcc), afecta en les dimensions de les partícules al llarg del temps. El mecanisme de transformació és un tema que tractarem amb més detall posteriorment. Tanmateix, a primer cop d'ull, és clar que intervé en les dimensions de les partícules de les mostres amb dues fases (figura 43). Això es deu a la diferència que presenten respecte el gràfic de les mostres amb una sola fase (figura 44). Resulta estrany que les dimensions de les dues fases decreixin, tot i existir un procés de transformació que afavoreix a la fase estable.
- En el gràfic de la figura 45 hi veiem la relació de les microtensions (tensions superficials) en funció del temps de reacció de les mostres del primer bloc les quals, tenen dues fases presents. El comportament d'aquesta gràfica està relacionada amb el fenomen de la transformació que descriurem després, però podem dir que la fase metastable (Ni_{HCP}) al transformar-se, redueix el volum de la fase i per tant hi ha més contacte superficial, més microtensions. En canvi, la fase que augmenta de volum, augmenta l'espai i per tant es redueixen les microtensions. El gràfic mostra un temps determinat en el que s'inicia la reacció de transformació (40 minuts aprox).

Els principals dubtes que tenim per resoldre són els següents: en primer lloc, cal estudiar les característiques dels solvents utilitzats per tal d'entendre perquè amb uns obtenim la fase Ni_{HCP} i en altres no. En segon lloc, intentarem esbrinar com es realitza el procés de transformació per entendre el comportament indicat en els gràfics anteriors.

7.2.2.1.- Anàlisi diferències entre solvents*.

Comencem amb l'estudi dels solvents utilitzats en els experiments, els quals són els següents:

bloc 1 \rightarrow benzil èter, $T_{\text{ebullició}} = 298^{\circ}C \Rightarrow$ Solvent NO COORDINANT

bloc 2 \rightarrow octanol, $T_{\text{ebullició}} = 195^{\circ}C \Rightarrow$ Solvent COORDINANT

bloc 3 \rightarrow fenil èter, $T_{\text{ebullició}} = 260^{\circ}C \Rightarrow$ Solvent NO COORDINANT

bloc 4 \rightarrow decanol, $T_{\text{ebullició}} = 231^{\circ}C \Rightarrow$ Solvent COORDINANT

Resulta evident que la utilització de solvents coordinants impossibilita la formació de fase Ni_{HCP} . Els solvents afecten directament en la temperatura de reacció, però també influeixen en la nucleació i creixement dels cristalls. Llavors queda clar que els solvents coordinants, tot i tenir una temperatura d'ebullició menor (que a priori beneficia la fase metastable), afecten al radi crític de nucleació del cristalls inicials. D'aquesta manera, eviten que els cristalls nucleïn en fase Ni_{HCP} . També observem que degut al possible retardament del procés de nucleació, aquestes ja tenen unes dimensions considerables i per poc que creixin

ja són de l'ordre de 40-50nm.

La principal diferència pel que fa a les característiques de dissolució entre els dos grups, és que els grups alcohols contenen oxígens portadors d'electrons "n", enllaçants C-O-H.

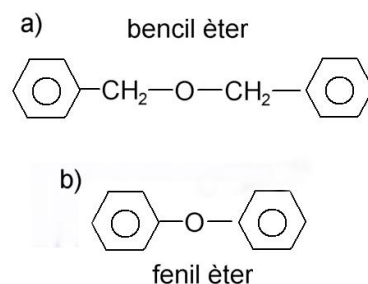


Figura 46. a) estructura típica del benzil èter. b) estructura fenil èter

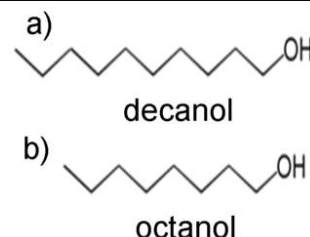


Figura 47. a) estructura del decanol. b) estructura del octanol

* La informació utilitzada per descriure les diferències entre els solvents està citada en les referències [15] i [14] de la bibliografia.

Per tant, poden funcionar com a donants d'electrons. És per aquest motiu que són ionitzants i coordinants.

La principal diferència entre els diversos solvents és l'enllaç que formen amb el precursor. En el cas dels solvents coordinats es produeix un enllaç covalent coordinat, considerat fort. Mentre que en els solvents no coordinats s'hi genera un enllaç solvatant, semblant a les forces de van der Waals i per tant, dèbil.

Així doncs, l'enllaç que es produeix és important ja que defineix l'energia necessària per iniciar la reacció, l'energia d'activació. D'aquesta manera, queda clar que els solvents coordinants requereixen una energia d'activació major que la dels solvents no coordinants per iniciar la reacció. La fase metastable Ni_{HCP} és una fase més energètica que la Ni_{FCC} , per tant inestable. Llavors, utilitzant solvents que requereixen una energia d'activació major, passem de llarg la formació de la fase Ni_{HCP} . En la figura 49 hi ha una gràfica que descriu la dinàmica de la reacció en funció del solvent utilitzat.

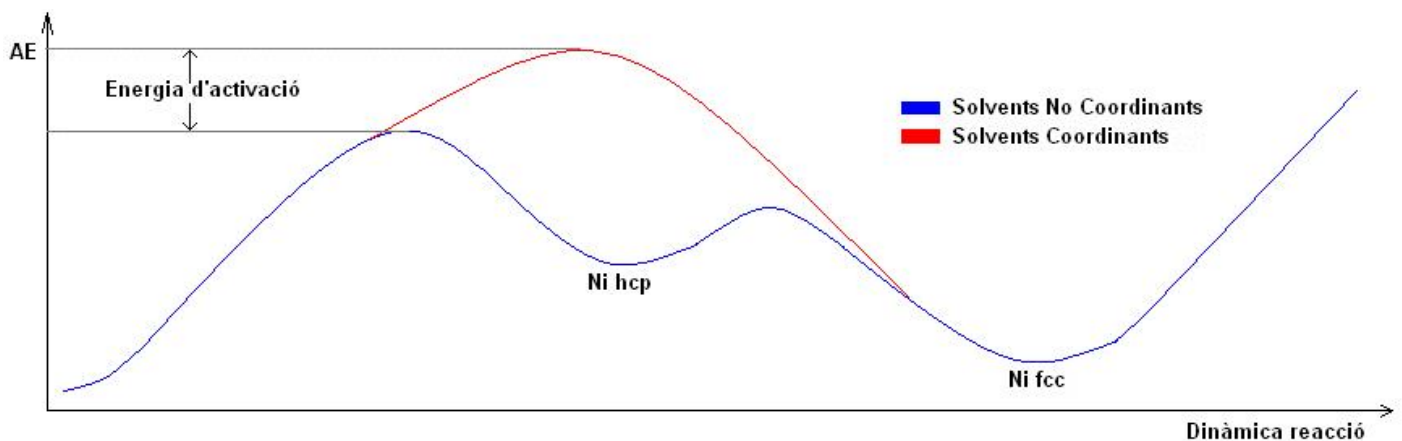


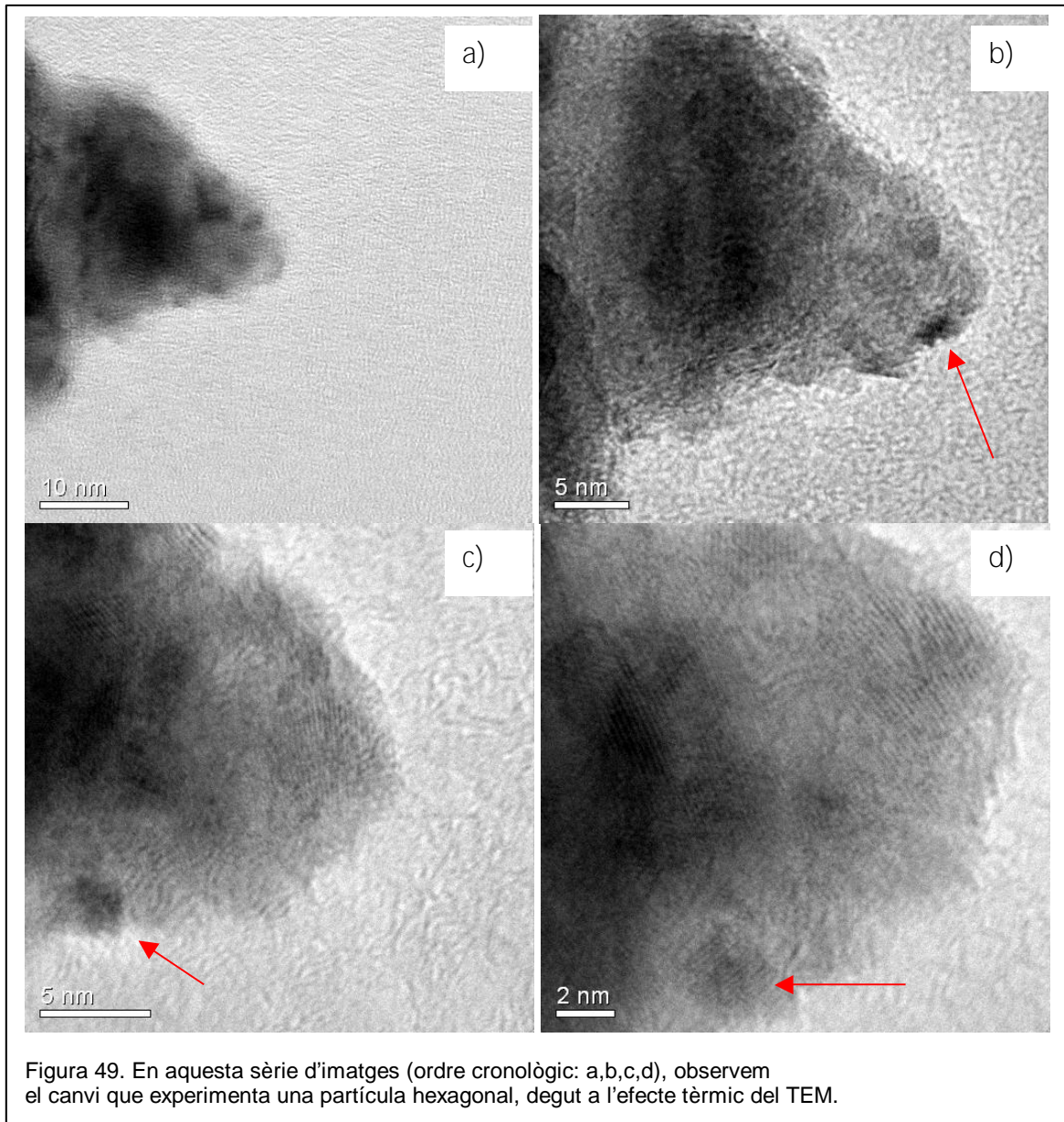
Figura 48. Gràfic que mostra la dinàmica de la reacció en funció del solvent utilitzat.

7.2.2.2.- Anàlisi del procés de transformació*.

Per altra banda, cal analitzar el procés de transformació per entendre l'evolució de les dimensions de les partícules de les mostres que tenen fase Ni_{FCC} i Ni_{HCP} , així com altres fenòmens descrits en l'anàlisi dels gràfics de les figures 43, 44 i 45. Ens valdrem

* La informació utilitzada per deduir el procés de transformació està citada en la referència [15] descrita en la bibliografia.

de l'ajuda de la figura 49, la qual ens presenta una seqüència d'imatges obtingudes amb el TEM de la mostra BFNi10.



En la primera fotografia de la figura 49 s'observa clarament la fisonomia triangular típica de la fase Ni_{HCP} . Al seguir observant, per tant escalfant la mostra, observem una transformació progressiva. Es formen cristalls en fase Ni_{FCC} , els quals comencen a créixer i canvien la fisonomia de la partícula (zones fosques). També observem les diferents orientacions dels plans cristal·logràfics, així com un seguit de línies paral·leles.

Per tal d'analitzar detingudament el procés de transformació de la fase Ni_{HCP} a la Ni_{FCC} , cal saber en primer lloc, quin tipus de cel·la presenta cada fase. La xarxa de la fase Ni_{FCC} es mostra en la figura 50 i la xarxa de la fase Ni_{HCP} en la figura 51.

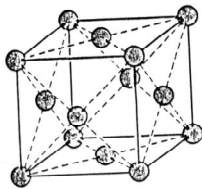


Figura 50. Xarxa cúbica centrada en les cares (FCC).

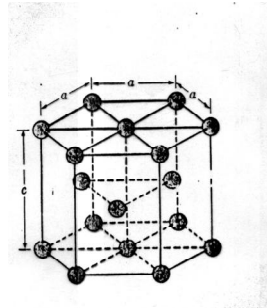
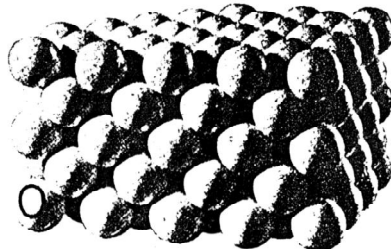
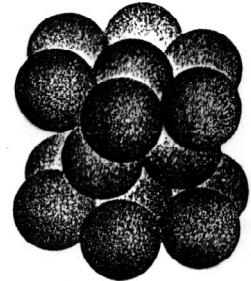


Figura 51. Xarxa hexagonal compacta (HCP)



Seguidament, analitzarem un difractòmetre d'una mostra amb les dues fases presents per tal d'extreure'n les dades relatives als índex de miller coincidents; com mostra la figura 52.

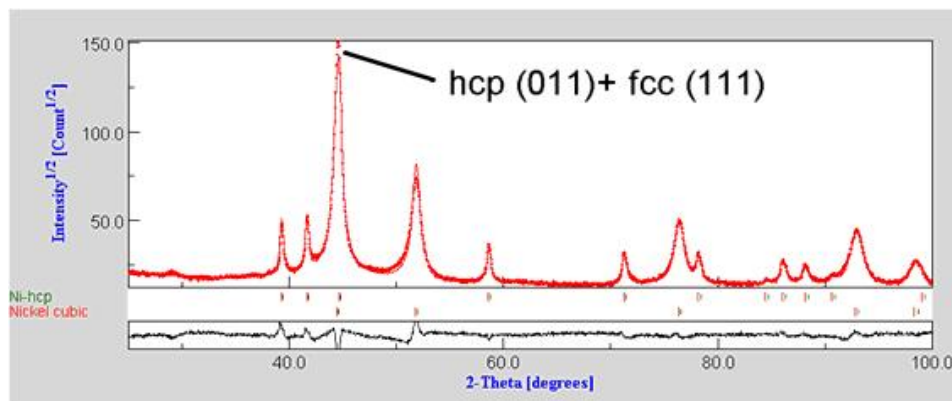


Figura 52. Recerca dels índex de miller del pics coincidents, entre les dues fases.

Mitjançant l'estudi del difractograma veiem que hi ha dues famílies de plans amb angles de difracció molt semblant. Són la família de plans (011), que equivalen als índex Miller-Barvais per a la xarxa HCP de (10-11) i la família (111) per a la FCC. Això vol dir que hi ha un conjunt de plans per ambdues estructures, els quals compleixen la condició de difracció de Bragg de manera molt semblant.

Al llarg del procés de creixement es van creant defectes d'apilament. Al existir un pla extra, s'estableix una línia de dislocació degut a la distorsió de la xarxa. Aquestes dislocacions no es mouen fàcilment per tots els plans cristal·logràfics d'àtoms, sinó que

hi ha plans “preferits”, els quals s’anomenen plans de lliscament que corresponen als de més densitat d'àtoms (Taula 8).

Taula 8. Sistemes de lliscament per a diferents tipus d'ordenaments.

<i>Plano de deslizamiento</i>	<i>Dirección de deslizamiento</i>	<i>Número de sistemas de deslizamiento</i>
Cúbico centrado en las caras		
$\{111\}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	12
Cúbico centrado en el cuerpo		
$\{110\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
$\{211\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
$\{321\}$	$\langle \bar{1}11 \rangle$	24
Hexagonal compacto		
$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

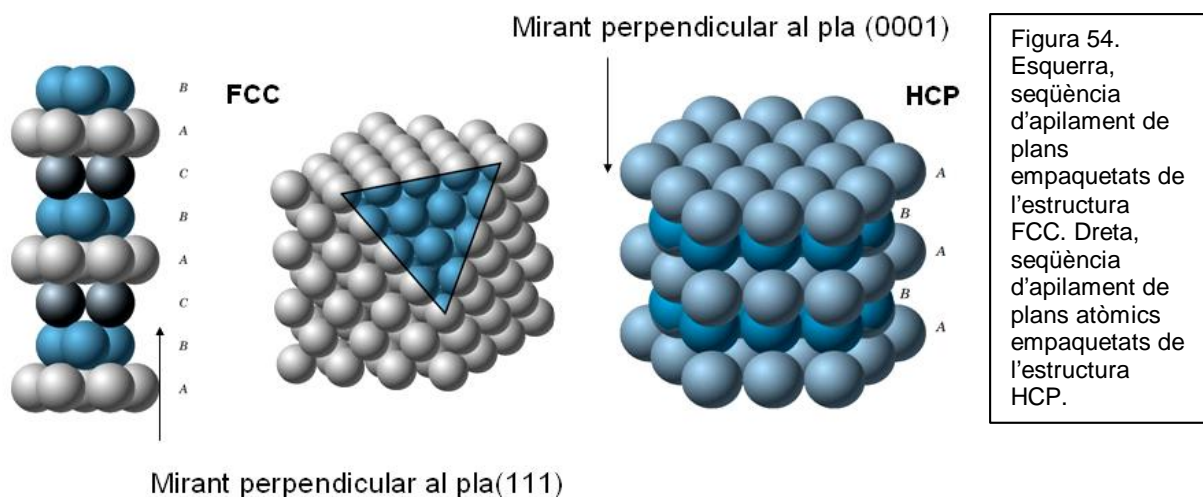
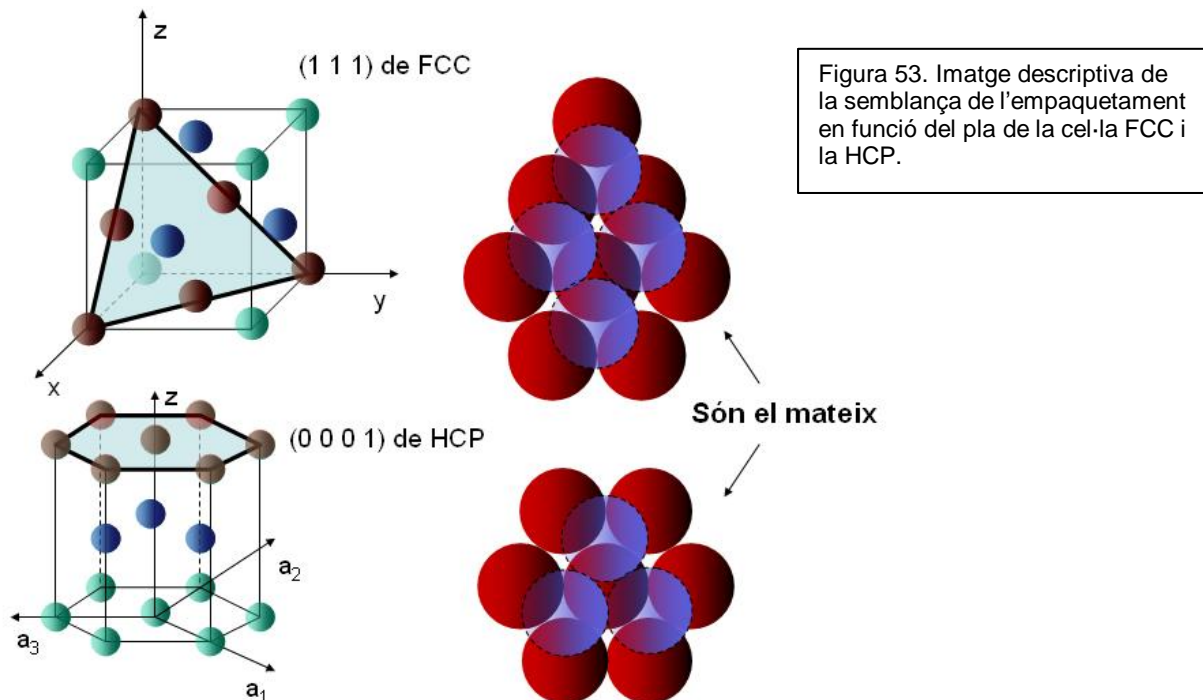
De la informació de la taula 8 podem afirmar que els plans, que hem obtingut de l'anàlisi de la figura 51, formen part dels de major nombre de sistemes de lliscament. És a dir, que són els plans per on es mouen les dislocacions més fàcilment, producte dels defectes d'apilament.

Amb les dades que disposem podem fer la hipòtesi següent relativa a la transformació de HCP a FCC. Aquesta ve precedida per l'existència de múltiples defectes d'apilament. El creixement que s'estableix entre la fase Ni_{FCC} que avança i la fase Ni_{HCP} que retrocedeix, s'anomena creixement epitaxial. Aquest es crea amb la finalitat de reduir les dislocacions produïdes pels defectes d'apilament. Aquest tipus de creixement es produeix quan disposem d'una intercara entre una fase metastable desordenada (molts defectes d'apilament) i una altra de cristal·lina. Aquesta última actua de motlle per a què l'altra cristal·litzi epitaxialment, degut a la reordenació dels àtoms en la intercara de les dues fases. L'ordre regular dels àtoms de la banda cristal·lina de la intercara governa l'adició, capa per capa, dels àtoms del material inicialment desordenat fins a arribar a un material cristal·lí ordenat. Aquesta transició es produeix en fase sòlida i induïda per calor o temps de reacció. Aquest creixement explicaria l'augment de les microtensions de la fase estable i el decreixement de la fase metastable, mostrades a la figura 46.

Per tal de dur a terme un creixement epitaxial, es requereix una diferència mínima entre els paràmetres cristal·logràfics de les diferents cel·les. L'estructura FCC i la HCP tenen un factor d'empaquetament de 0,74, el qual és l'empaquetament més eficient d'àtoms.

Per altra banda, mitjançant la figura 53, i 54, veiem que l'ordenament és el mateix depenent de la direcció cristal·logràfica.

Finalment, podem suposar que la transformació és afavorida pels defectes d'apilament, els quals provoquen dislocacions que es mouen pels plans de lliscament que són presents de forma elevada en les mostres. (Figura 52)



Així doncs, la hipòtesi és la següent: el que succeeix en les mostres amb dues fases és que les partícules en fase Ni_{HCP} canvien a fase Ni_{FCC} . A mesura que la transformació avança, les dimensions de les partícules de fase Ni_{HCP} disminueixen. Les de fase Ni_{FCC}

també, però lleugerament, degut a la formació de nous cristalls de dimensions molt petites, els quals redueixen la mitjana global de la mida de les partícules en fase Ni_{FCC} .

Aquest és el motiu de la relació en l'evolució de les dimensions de les partícules de les mostres que tenen tant fase Ni_{HCP} com Ni_{FCC} (bloc 1 i 3), (Figura 44).

Per altra banda, el comportament de les mostres que no tenen fase Ni_{HCP} , es deu al fet que la nucleació no és un fet instantani. Per tant, mentre unes partícules es troben en fase de creixement, altres se segueixen nucleant. D'aquesta manera, les partícules que nucleen més tard, s'ajunten a les que estan en el procés de creixement (maduració de Oswald). Aquest fet fa disminuir la mitjana de les dimensions de les nanopartícules.

Cal tenir en compte que, en totes les mostres es forma una fina capa d'òxid en la superfície de les partícules. Aquesta fa disminuir les dimensions, ja que la capa d'òxid té una altra estructura i creix des de la superfície cap a l'interior. Com més disminueix el diàmetre, més capa d'òxid. Aquesta no parará de créixer fins a assolir unes dimensions en que es passa. Si la figura 55, que correspon a les microtensions en funció del temps de reacció, la comparem amb la figura 45, observarem la relació entre la reducció de les dimensions i l'augment de les microtensions. Confirmant que la capa d'òxid fa augmentar les microtensions, redueix les dimensions de la fase dins de la partícula, fet que es produeix sempre, el que varia és el moment en el que comença a aparèixer la capa d'òxid.

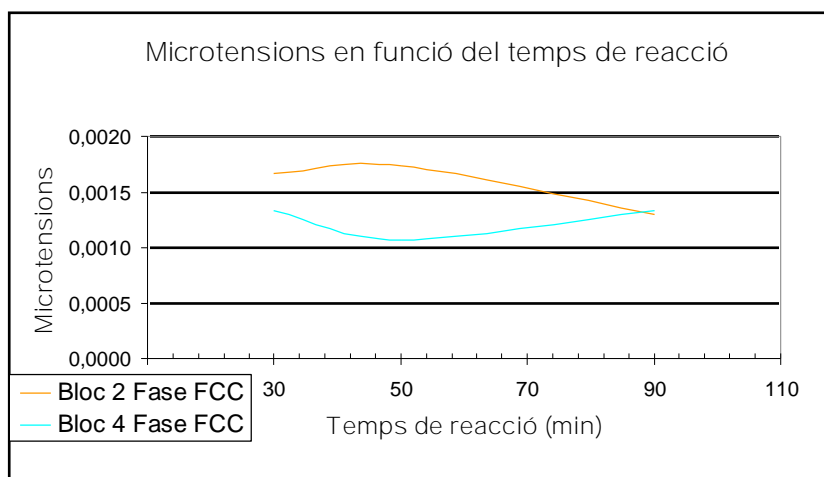


Figura 55. Relació de les microtensions en funció del temps de reacció, en les mostres del bloc 2 i 4.

També podem concloure que els solvents de tipus coordinant no són útils per a la sinterització de nanopartícules de níquel metàl·lic amb fase HCP. A més a més, retarden el procés de nucleació i creixement de manera que s'obtenen partícules majors.

7.3.- Anàlisi magnètic.

Mitjançant el VSM hem realitzat l'anàlisi magnètic de dues mostres amb un camp magnètic màxim aplicat de 1,1 Tesla (a priori suficient per saturar la mostra). Els resultats obtinguts pel VSM ens donen els valors de la magnetització en funció de la massa, és per això que, per tal que siguin reals, cal pesar la mostra que estem analitzant.

El primer anàlisi és de 11,3 mg de BFNi10, amb uns percentatges de fase Ni_{HCP} de 25,4% i unes dimensions de partícula de 18 nm (fase Ni_{HCP}) i 12 nm (fase Ni_{FCC}). Obtenim el cicle de histèresis i les dades següents (Figura 56):

a) Cicle Histèresis BFNi10

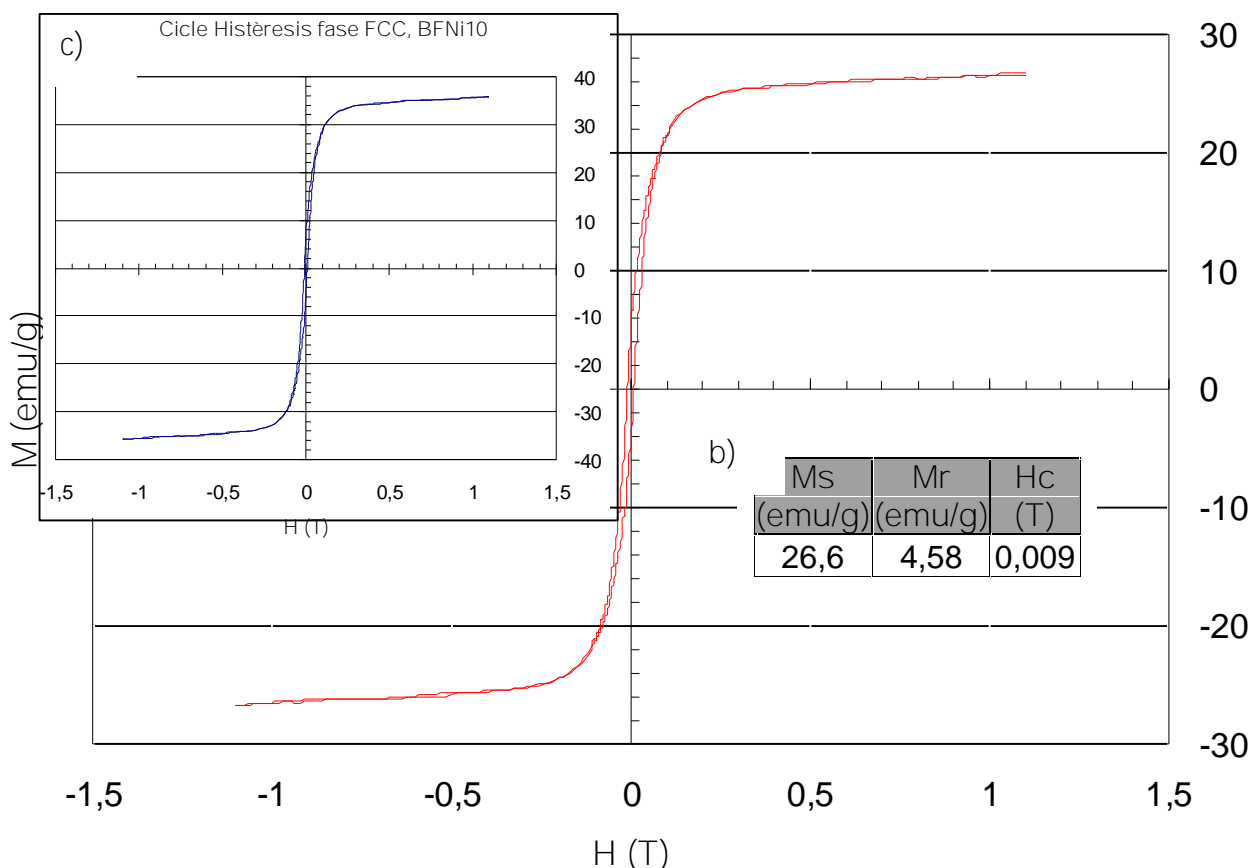


Figura 56. a) Cicle de histèresi de la mostra BFNi10, obtingut per les dades del VSM. b) Dades més representatives del cicle. c) Cicle de histèresi normalitzat, és a dir, sense tenir en compte la fase HCP. Observem que M_s i M_r augmenten un 25% aproximadament, que és el mateix percentatge de fase HCP, en la mostra, mentre que la coercitivitat no varia. En el cicle de histèresi normalitzar hi apareix el comportament només de la fase FCC, i per tant es pot compara millor amb la figura 57.

Tot seguit analitzarem el cicle de histèresi de la segona mostra. 22,1 mg de BFNi19, amb 100% de fase Ni_{FCC} i unes dimensions de partícula de 44,26 nm (Figura 57).

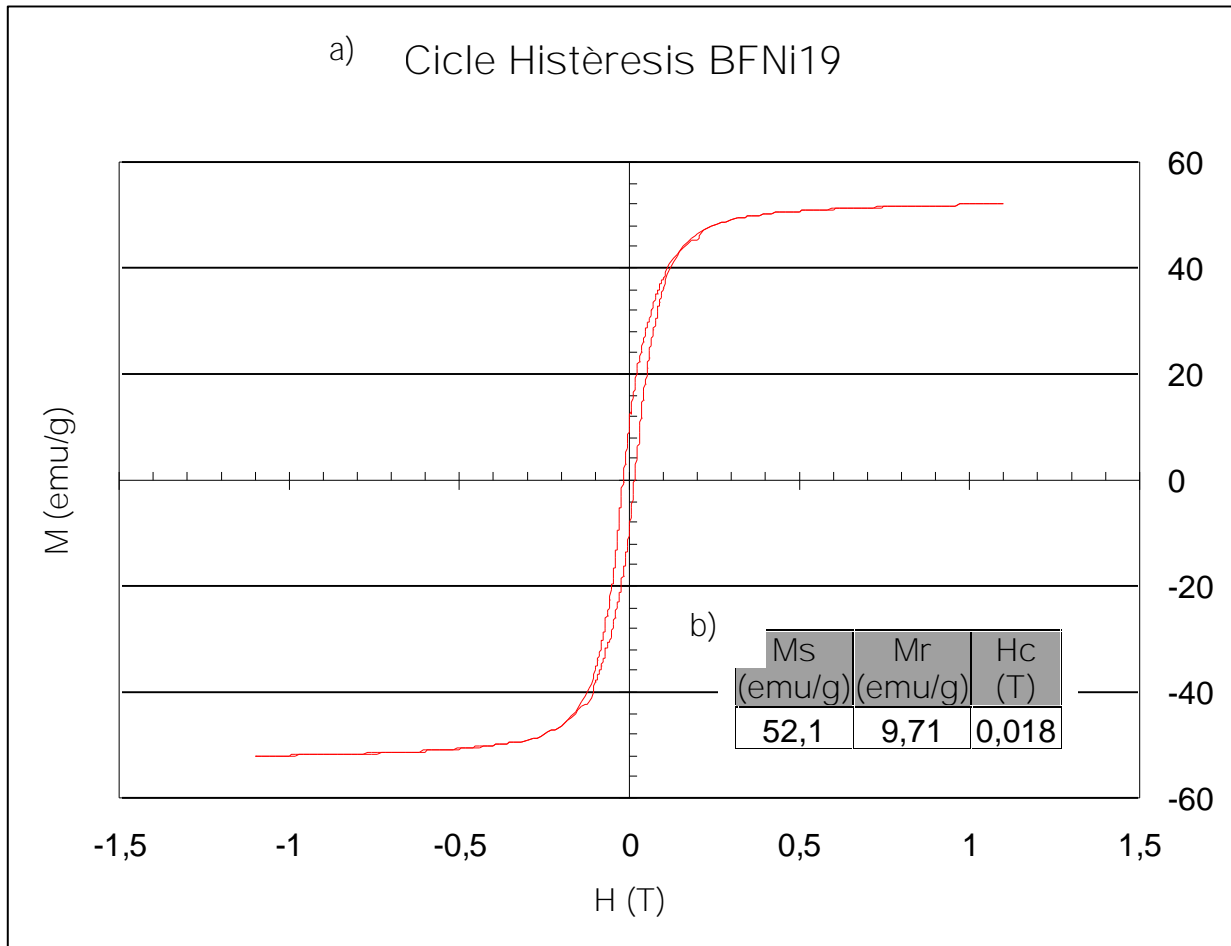


Figura 57. a) Cicle de histèresi de la mostra BFNi10, obtingut per les dades del VSM. b) Dades més representatives del cicle.

El que es desprèn dels cicles, a primer cop d'ull, és que la mostra BFNi19 té els valors majors de totes les dades significatives. Tot i que el cicle normalitzat de la mostra BFNi10 (figura 56.c) demostra que no es troba tant allunyat pel que fa als valors característics del cicle.

Per altra banda, observem que tant la figura 56c com la 57, apart del cicle d'histèresi característic dels materials ferromagnètics, hi veiem un comportament sensiblement paramagnètic o antiferromagnètic, com es dedueix del pendent en la zona de magnetització de saturació, tot hi no tenir fase Ni_{HCP} en cap dels dos casos.

Per tal d'estudiar aquest fenomen procedirem a analitzar el pendent de la zona de magnetització de saturació per a cada mostra. (Figura 58 i 59)

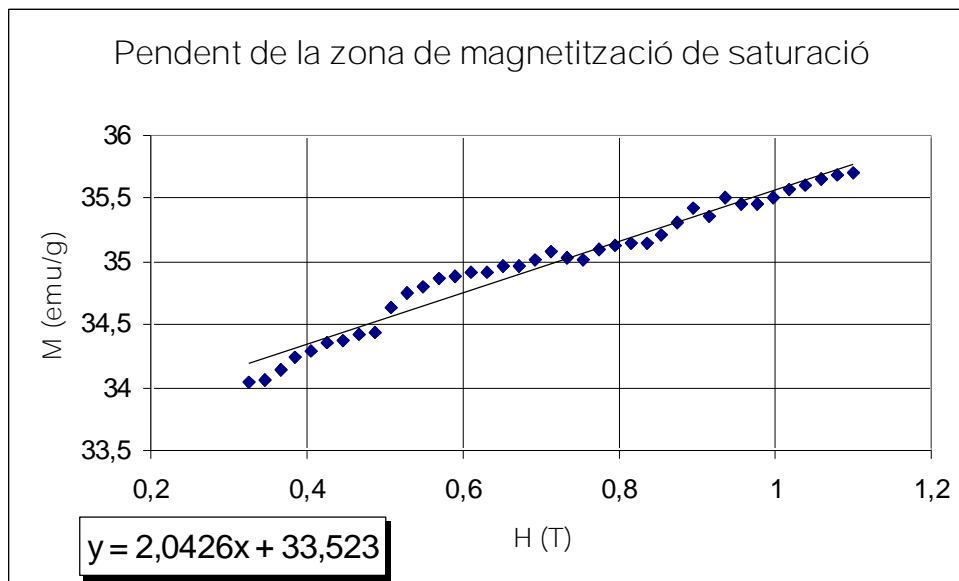


Figura 58. Recta de regressió dels punts corresponents a la zona M_s , del cicle normalitzat de la mostra BFNi10. Veiem equació de la recta on s'indica el pendent que és de 2,04.

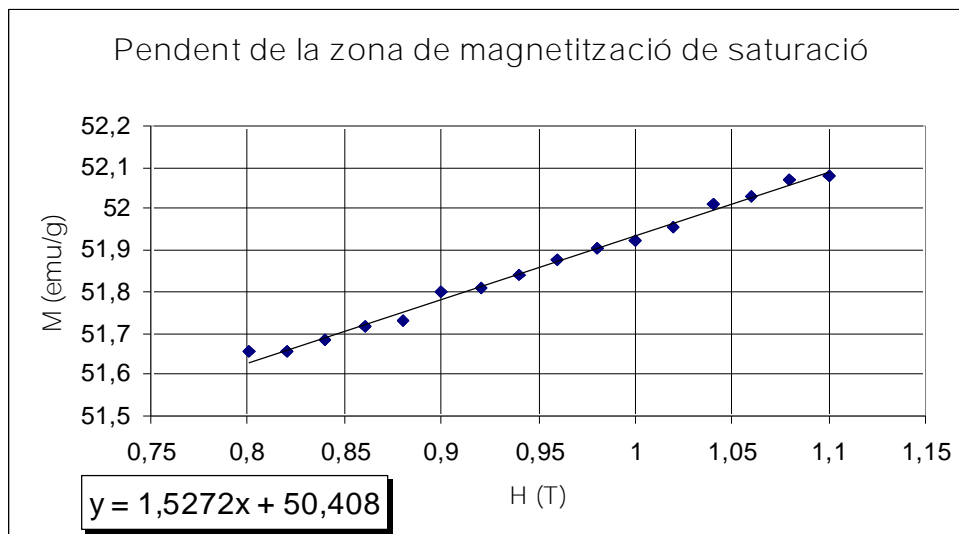


Figura 59. Recta de regressió dels punts corresponents a la zona M_s , del cicle normalitzat de la mostra BFNi19. Veiem equació de la recta on s'indica el pendent que és de 1,52.

En les figures 58 i 59 veiem que el pendent més elevat és en la figura 58. Això és degut a la massa del surfactant. Per tal d'obtenir les nanopartícules hem utilitzat surfactant, i aquest s'ha quedat unit a la superfície de les partícules. El surfactant té un comportament paramagnètic o antiferromagnètic, per això observem el pendent en la zona de saturació magnètica en els cicles d'histeresi.

Si ens fixem detingudament en aquest pendent, observem que en la mostra BFNi10 és més pronunciat. Això es deu al fet que les dimensions de les partícules d'aquesta

mostra són més petites i per tant hi ha més quantitat de surfactant unit a les partícules. És lògic pensar que la quantitat de surfactant depèn de les dimensions de la mostra, ja que al incrementar les dimensions queden menys espais per tal que s'hi adhereixin els surfactants. Aquest és el motiu del pendent en la zona de M_s de les mostres que no tenen fase Ni_{HCP} . També cal tenir en compte que la capa d'òxid contribueix en el pendent. Cal recordar també, que la mostra BFNi10 té un 25% de fase Ni_{HCP} , té un comportament suposat paramagnètic a temperatura ambient, i que per tant, aquest aspecte també influeix en les menors propietats magnètiques de la mostra, així com en el pendent major de la zona de magnetització.

Per tal de poder analitzar les dades obtingudes, hem buscat la relació Mr/M_s en metalls cúbics, en partícules no interaccionants i per al Ni i és de: $Mr/M_s = 0.832$. Aquesta relació ens diu si ens trobem amb interaccions dipolars (en el cas que sigui inferior a la estàndard), o no.

També sabem que $M_{s,bulk,Nifcc} = 55,09 \text{ emu/g}$. Aquest és un valor molt pròxim al de la mostra BFNi19, fet que confirma la fiabilitat dels anàlisis*.

Buscant la relació entre Mr/M_s de les dues mostres analitzades tenim:

$$\begin{aligned} BFNi10 &\rightarrow \frac{Mr}{M_s} = 0,172 \\ BFNi19 &\rightarrow \frac{Mr}{M_s} = 0,186 \end{aligned}$$

El fet que en els dos casos ens trobem per sota del valor normalitzat, indica que els resultats dels anàlisis es troben fortament afectats per les interaccions dipolars. Això vol dir que el moment remanent disminueix degut a que els diferents dipols magnètics interactuen entre ells, reduint així la resistència al gir dels spins i per tant la magnetització remanent. En el conjunt de nanopartícules amb empaquetament compacte, tant les interaccions per els intercanvis d'enllaços, com les interaccions dipolars, donen al col·lectiu un comportament diferent al de les partícules a nivell individual. Experimentalment, encara és difícil variar la força d'aquestes interaccions degut a la distribució aleatòria dels "eixos de fàcil imantació magnètics" en un conjunt.

* Les dades necessàries per a l'anàlisi de les dades magnètiques obtingudes, s'han extret de la referència [13] i [8] descrita en la bibliografia.

En estructures aleatòriament ordenades, les interaccions entre partícules agrupades per forces tant d'intercanvi d'enllaços, com dipolars, la coercitivitat disminueix quan ho fan la concentració dels valors de les forces d'intercanvi.

Per tal d'esbrinar si ens trobem en fase monodomini o multidomini, posicionarem aproximadament les mostres analitzades en la gràfica que relaciona les partícules ferromagnètiques no interaccionants de diferents dimensions en funció de la coercitivitat, H_c , (Figura 60).

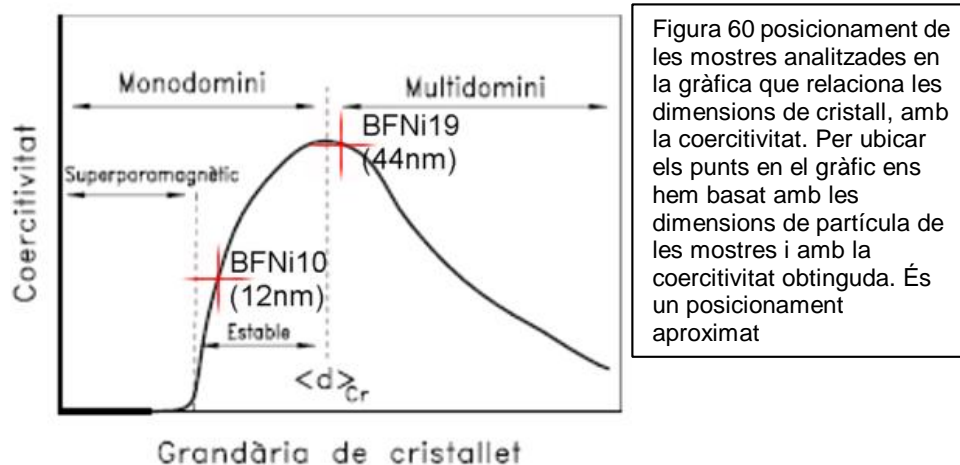
En primer lloc busquem les dades del níquel.(Taula 9*)

Material	$\mu_0 M_s$ (T)	A (pJ m ⁻¹)	K_1 (MJ m ⁻³)	δ (nm)	γ (mJ m ⁻²)	l_{ex} (nm)	κ	R_{sd} (nm)	H_a (T)
Fe	2.15	8.3	0.05	40	2.6	1.5	0.12	6	0.06
Co	1.76	10.3	0.53	14	9.3	2.0	0.46	34	0.76
Ni	0.61	3.4	-0.005	82	0.5	3.4	0.13	16	0.03
BaFe ₁₂ O ₁₉	0.47	6.1	0.33	14	5.7	5.9	1.37	290	1.8
SmCo ₅	1.07	22.0	17	3.6	77	4.9	4.35	764	40
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.61	7.7	4.9	3.9	25	1.9	1.54	107	7.6

Taula 9. Dades magnètiques significatives

Les dades interessants per a l'anàlisi són R_{sd} , que és el radi crític i \bar{a} , que es refereix a la dimensió de partícula a partir de la qual el comportament es totalment multidomini, per al níquel.

Mitjançant les dades de la taula 7 i les dades dels cicles de histèresis i les dimensions de partícula, posicionarem les partícules sobre el gràfic ideal. (Figura 60)



* La taula 7 s'ha extret de la referència [3], citada en la bibliografia.

Observant la figura 60 trobem que, a priori, la mostra BFMi10 és monodomini i la BFNi19 multidomini. Això no és del tot cert, ja que les dimensions del diàmetre crític ideals per al níquel són de 32nm i nosaltres no ens trobem en aquestes condicions. Per altra banda, veiem que les dimensions de cristall mínimes a partir del qual el comportament és totalment multidomini son de 82nm. Així doncs, la mostra BFNi19 es troba molt a prop del diàmetre crític i és possible que s'hagin format algunes parets de dominis magnètics, però es considera el seu comportament com a monodomini.

La informació que extreiem de la figura 60 és que la coercitivitat passa per un màxim en un determinat valor de grandària de cristall $\langle d \rangle_{Cr}$. Per entendre la dependència de H_C amb $\langle d \rangle$, cal saber que, durant la realització del cicle d'histeresi, en canviar la direcció del camp magnètic aplicat, per a grandàries de cristall elevades, la inversió de la imantació té lloc mitjançant la formació i el moviment de parets de domini (que són regions del material on els spins s'alineen paral·lelament entre si), dins de cada cristall.

Al disminuir $\langle d \rangle$, fins arribar al valor crític, $\langle d \rangle_{Cr}$, la formació de dominis és energèticament desfavorable i llavors les partícules esdevenen monodomini. A partir d'aquest moment la inversió de la imantació té lloc únicament per la rotació coherent dels spins, fet que resulta en l'augment de H_C .

Si $\langle d \rangle$ disminueix per sota de $\langle d \rangle_{Cr}$, els spins estan afectats per fluctuacions tèrmiques que fan disminuir H_C . Aquest és el motiu pel qual la mostra BFNi10 té uns valors magnètics menors als de la mostra BFNi19. Finalment si $\langle d \rangle$ és prou baix el sistema es torna superparamagnètic, és a dir, els moments de les partícules oscil·len en conjunt per causa de l'agitació tèrmica i per tant no poden mantenir M_s o M_R .

Podem definir que ens trobem amb partícules monodomini no interaccionants i amb anisotropia uniaxial (que vol dir que sense aplicació de camp magnètic els spins de cada partícula de la fase ferromagnètica tendeixen a orientar-se en una sola direcció, coneguda com a *direcció de fàcil imantació*). Aquesta direcció és perpendicular al pla (111), en el cas de l'empaquetament fcc, i perpendicular al pla (0001) per a l'empaquetament hcp.

Així doncs, en la mostra amb dues fases presents tenim uns valors magnètics menors ja que les partícules en fase Ni_{HCP} (amb comportament paramagnètic a temperatura ambient), així com l'espai entre partícules, produeix un empobriment en les propietats

magnètiques. Això només es podria resoldre compactant les partícules per tal de generar l'efecte típic dels acoblaments FM-AFM, però en el nostre cas, resulta quasi impossible ja que la fase Ni_{HCP} té un comportament paramagnètic per sobre de 12°K aproximadament i requeriria establir la fase Ni_{HCP} per a temperatures més elevades.

Finalment podem dir que les mostres obtingudes no resulten interessants pel que fa a les propietats magnètiques que tenen. Caldria estudiar més la síntesi per tal d'obtenir percentatges cada cop majors de fase Ni_{HCP} . També estudiar-ne l'estabilitat tèrmica, per tal d'intentar que la temperatura de Néel augmentés significativament i així trobar aplicacions en el camp de l'enduriment magnètic.

8.- CONCLUSIONS.

¿S'han assolit els objectius del treball?

Hem descrit el procés de formació de les nanopartícules així com els factors decisius en la reacció. Hem descrit com afectaven les diferents variacions en les condicions experimentals de la reacció, en els processos clau en la síntesi de nanopartícules, els quals són la nucleació i el creixement.

S'han trobat les condicions òptimes per a la síntesi de nanopartícules de níquel amb les característiques desitjades. Obtenint partícules de 2 a 59nm i percentatges de fase Ni_{HCP} de fins a 35,4%.

Hem caracteritzat les mostres obtingudes, tant a nivell estructural com magnètic, variant les condicions de reacció tals com el tipus de solvent i el temps de reacció.

S'ha determinat que els solvents coordinants eviten la formació de la fase metastable Ni_{HCP} degut a l'elevada energia d'activació que requereixen per iniciar la reacció.

Hem formulat una hipòtesi del procés de transformació de la fase metastable Ni_{HCP} a la fase estable Ni_{FCC} , com un creixement epitaxial induït pels defectes d'apilament majors en la fase metastable. Descriuint així, la dinàmica de la transformació i com afecta aquesta a les dimensions de les partícules, ajudats per les tècniques d'anàlisi RXD, TEM i VSM.

Els següents passos a seguir en l'estudi de la síntesi i caracterització de les nanopartícules de níquel, prenent especial atenció en la fase metastable Ni_{HCP} , serien:

- ⇒ Experimentar amb més solvents no coordinants fins a arribar a percentatges propers al 100% de fase Ni_{HCP} .
- ⇒ Realitzar més experiments amb intervals de temps de reacció menors per definir de forma més precisa tots els aspectes descrits en aquest projecte.
- ⇒ Mitjançant l'anàlisi de raigs X de neutrons es podrien definir amb més exactitud les característiques magnètiques de la fase metastable Ni_{HCP} .

Finalment, podem concloure que aquest treball ajuda en la comprensió de la síntesi i caracterització de les nanopartícules de níquel metàl·lic. Centrat sobretot en l'estudi i caracterització de tots els processos relacionats amb la fase metastable: com són les causes de l'aparició d'aquesta, la seva transformació a la fase estable i com afecta la una a l'altre, des del punt de vista de les seves propietats tant morfològiques com magnètiques. D'aquesta manera s'ha exposat un estudi aprofundit de les nanopartícules de níquel en fase Ni_{HCP} , molt desconegut en l'actualitat.

9.- AGRAÏMENTS.

Aquest treball s'ha dut a terme en el departament de Física en el grup de Física dels Materials II, i amb el suport econòmic del CICYT (MAT 2004-01679), i del Institut Català de Nanotecnologia.

10.- BIBLIOGRAFIA I REFERÈNCIES.

- [1] JILES, D. Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman & Hall. (1991).
- [2] ROTELLO, V. Nanoparticles, Building Blocks for Nanotechnology. Springer. (2004).
- [3] SKOMSKI, R. Nanomagnetism. J. Phys: Condens. Matter 15. (Maig 2003).
- [4] PARK, J. KANG, E. UK SON, S. MIN PARK, H. KYU LEE, M. Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Coupling Reaction. Adv.Mater. (2005, 17, No. 4, February 23).
- [5] DHARMARAJ, N. PRABU, P. NAGARAJAN, S. KIM, C. PARK, J. KIM, H. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. Mat. Science & Engineering. (2006).
- [6] GHOSH, M. BISWAS, K. SUNDARESAN, A. MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties. J. Mater. Chem. (2006, 16).

- [7] PARK, J. AN, J. HWANG, Y. PARK, JE. NOH, H. Ultra-large-scale syntesys of monodisperse nanocrystals. Nature Publishing Group. (2004).
- [8] LIN, X. SAMIA, A. Syntesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. Journal of magnetism and magnetic materials. (2006).
- [9] CUSHING, B. KOLESNICHENKO, V. O'CONNOR, J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntesis of Inorganic Nanoparticles. Chem. Rev. (2004).
- [10] TZITZIOS, V. BASINA, G. GJOKA, M. ALEXANDRAKIS, V. GEORGAKILAS, V. NIARCHOS, D. Chemical syntesis and caracterization of hcp Ni nanoparticles. Institute of physics publishing, nanotechnology 17 (2006).
- [11] JEON, T. MOON, J. LEE, G. Comparison of the magnetic properties of metastable hexagonal close-packed Ni nanoparticles those of the stable face-centered cubic ni nanoparticles. American chemical society. (2006).
- [12] CHINNASAMY, C. JEYADEVAN, B. SHINODA, K. TOHJI, K. Syntesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. Journal of applied physics, 97. (2005).
- [13] SORT, J. NOGUÉS, J. SURIÑACH, S. MUÑOZ, J. BARÓ, M. Enduriment magnètic induït per l'acoblament de material ferromagnètic i antiferromagnètic. Revista de Física, 2n semestre. (2000).
- [14] <http://es.wikipedia.org/wiki/N%C3%ADquel>
- [15] CALLISTER, W. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales I i II. Editorial Reverté. (2002).